I. Cycloadditionen von Benzonitril-isopropylid an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen

II. Synthese und photochemisches Verhalten optisch aktiver 3-Phenyl-2H-azirine

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

Werner STEGMANN
aus Zweibrücken
(Bundesrepublik Deutschland)

1979

Ausgeführt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Schmid †
Begutachtet von Herrn Prof. Dr. H.-J. Hansen und
Herrn Prof. Dr. W. von Philipsborn

Zürich 1978

I. Cycloadditionen von Benzonitril-isopropylid an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen

II. Synthese und photochemisches Verhalten optisch aktiver 3-Phenyl-2H-azirine

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

Werner STEGMANN
aus Zweibrücken
(Bundesrepublik Deutschland)

Ausgeführt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Schmid †
Begutachtet von Herrn Prof. Dr. H.-J. Hansen und
Herrn Prof. Dr. W. von Philipsborn

Zürich 1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Meiner Gaby,
meinen Eltern und
Schwiegereltern

Mein Dank gilt insbesondere meinem verstorbenen Lehrer

Herrn Prof. Dr. H. Schmid,

der die vorliegende Arbeit durch sein stetes Interesse und zahlreiche Diskussionen gefördert hat.

INHALTSVERZEICHNIS

Erster Teil

Konkurrenz der Addition photochemisch erzeugter Benzonitril-methylide an C,C- und C,O-Doppelbindungen

A. Theoretischer Teil

1. Einleitung 9

2. Kompetitive Addition photochemisch erzeugter Benzonitril-methylide an C,C- und C,O-Doppelbindungen 17

3. Eigene Arbeiten

3.1. Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin in Gegenwart cyclischer α,β-ungesättigter Ketone 20

3.2. Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin in Gegenwart α,β-ungesättigter Aldehyde 34

3.3. Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin in Gegenwart α,β-ungesättigter Ketone 45

4. Diskussion 61

B. Experimenteller Teil 72

C. Literaturverzeichnis 90

Zweiter Teil

Photoinduzierte Cycloadditionen von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin mit "push-pull"-Olefinen und 1,4-Chinonen

A. Theoretischer Teil 98

1. Cycloadditionen mit "push-pull"-Olefinen 98

2. Cycloadditionen mit 1,4-Chinonen 104

3. Diskussion 119

B. Experimenteller Teil 124

C. Literaturverzeichnis 134

Dritter Teil

Synthese optisch aktiver 3-Phenyl-2H-azirine und deren photochemisch induzierte Cycloadditionen mit einigen Dipolarophilen

A. Theoretischer Teil

1. Einleitung 137

1.1. Versuch zur Synthese optisch aktiver Azirine durch eine modifizierte Neber-Reaktion ausgehend von einem optisch aktiven Keton 145

1.2. Versuch zur Synthese optisch aktiver Azirine mittels einer modifizierten Neber-Reaktion unter Verwendung eines chiralen Restes R am quarternären Hydrazoniumsalz 147

1.3. Versuch zur Synthese optisch aktiver Azirine mittels einer modifizierten Neber-Reaktion via ein optisch aktives Hydrazon nach Enders und Eichenauer 148

1.4. Versuch zur Herstellung eines optisch aktiven Azirins unter Zuhilfenahme einer funktionellen Gruppe am C(2) eines racemischen 2H-Azirins 152

1.5. Synthese optisch aktiver 2H-Azirine durch Veresterung in Gegenwart optisch aktiver Basen 155

2. Photolysen optisch aktiver 3-Phenyl-2H-azirine in Gegenwart verschiedener Dipolarophile

2.1. Photochemisch induzierte Cycloadditionen optisch aktiver 3-Phenyl-2H-azirine an Trifluoressigsäuremethylester 162

2.2. Photochemisch induzierte Cycloadditionen optisch aktiver 3-Phenyl-2H-azirine an Fumarodinitril 173

2.3. Photochemisch induzierte Cycloadditionen optisch aktiver 3-Phenyl-2H-azirine an Azodicarbonsäurediäthylester 177

2.4. Photochemisch induzierte Cycloadditionen optisch aktiver 3-Phenyl-2H-azirine an Acetylendicarbonsäuredimethylester 183
3. Zusammenfassung und Diskussion 187
B. Experimenteller Teil 192
C. Literaturverzeichnis 214

Vierter Teil

Synthese und Photochemie von Furyltriazolen und Furylaziridinen

A. Theoretischer Teil
1. Einleitung 219
2. Photochemische und thermische Reaktionen der 3-Azidofurane 221
3. Photolysen der Triazole und Aziridine 224
4. Diskussion 229
B. Experimenteller Teil 233
C. Literaturverzeichnis 244

Zusammenfassung 247

ERSTER TEIL

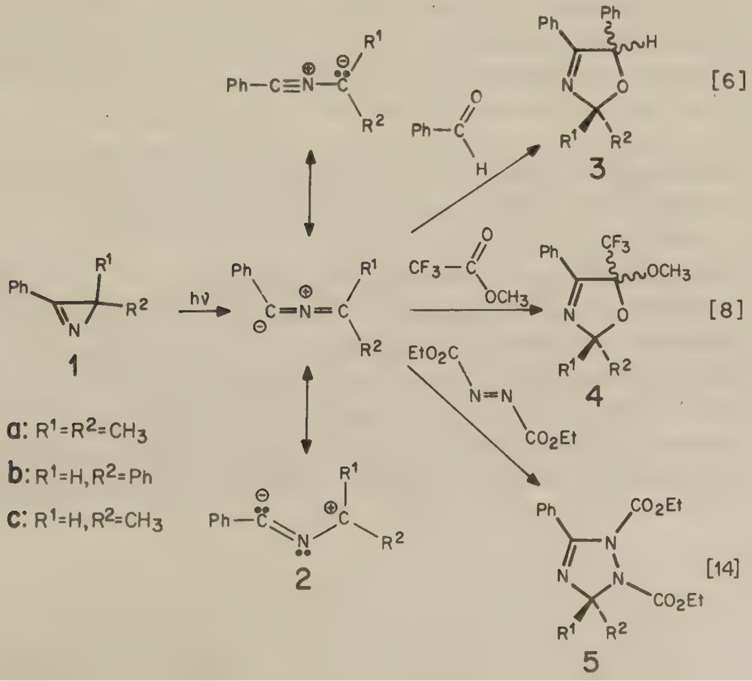
Konkurrenz der Addition photochemisch erzeugter Benzonitril-methylide an C,C- und C,O-Doppelbindungen

A. THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung.

Das photochemische Verhalten von 3-Phenyl-2H-azirinen 1 ist in den letzten Jahren eingehend untersucht worden [1-5]. Beim Bestrahlen der Azirine 1 mit Quecksilberhochdrucklampen hinter Pyrex bilden sich unter Öffnung der C(2),C(3)-Bindung die hochreaktiven Benzonitril-methylide 2. Diese können in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition d.h. einer konzertierten, im Sinne der Woodward-Hofmann-Regeln thermisch erlaubten $[\pi^4 s+\pi^2 s]$-Cycloaddition, mit einer Vielzahl von Dipolarophilen abgefangen werden, wobei in guten Ausbeuten fünfgliedrige Heterocyclen entstehen. Als Dipolarophile können z.B. einge-

Schema 1



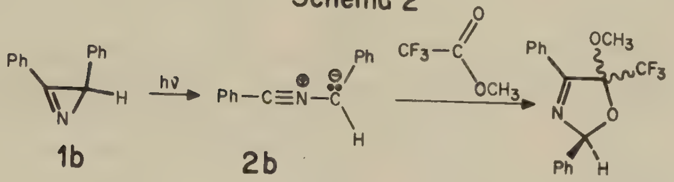
setzt werden: Aldehyde [6], Ketone [7], aktivierte Ester [8],polarisierte Olefine [9], aktivierte Nitrile [10,11], Heterokumulene [12,13] und Azodicarbonsäureester [14]. Im Schema 1 sind einige dieser Reaktionen aufgeführt.
Einfache, angeregte Imine (n,π^*-Absorption in der 235-nm-Region; $\epsilon \approx 100$) reagieren im allgemeinen nicht mit anderen Reaktionspartnern, da sie, hauptsächlich durch (E)/(Z)-Isomerisierung, rasch desaktiviert werden (vgl. z.B. [2]). Diese Art der Desaktivierung ist im Falle der 2H-Azirine ausgeschlossen. Für die Beteiligung des ersten angeregten n,π^*-Singulettzustandes der Azirine an der photolytischen Ringöffnung der C(2),C(3)-Bindung spricht, daß die Photoreaktion von 3-Phenyl-2H-azirinen weder mit Ketonen sensibilisiert noch mit Piperylen gequencht werden kann [13,15,16,17]. Mit Hilfe der Stern-Volmer-Technik wurden bei Raumtemperatur die Quantenausbeuten für die Photolyse von 2,3-Diphenyl- (1b) und 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel zu 0,8 [13] bzw. 0,36 [15] bestimmt. Die Quantenausbeuten sind im Bereich von 300 bis 340 nm unabhängig von der eingestrahlten Wellenlänge.

Beim Bestrahlen von 2,3-Diphenyl-2H-azirin (1b) mit Licht der Wellenlänge 255 nm in einem DMBP (2,2-Dimethylbutan/Pentan 8:3)-Glas bei -196^o erhält man mit einer Quantenausbeute von $0,78 \pm 0,08$ direkt das entsprechende Benzonitril-benzylid (2b). Dieses ist in der Dunkelheit bei -196^o stabil. Die Bestrahlung des Dipols 2b bei -196^o mit Licht der Wellenlänge 345 nm führt mit einer Quantenausbeute von 0,15 zu einer fast quantitativen Rückbildung von 1b[18,19]. Mittels Tieftemperaturphotolyse lassen sich auch andere Nitrilylide erzeugen und durch ihr UV.-Spektrum charakterisieren [19,20,21] .

Der 1,3-Dipol 2b kann in einem DMBP-Glas bei -196^o auch in Gegenwart von Trifluoressigsäuremethylester erzeugt werden, ohne daß 2b mit dem Ester reagiert. Beim Erwärmen auf 160^o verschwindet die UV.-Absorption von 2b jedoch, und nach der Aufarbeitung erhält man ein Gemisch der stereoisomeren 3-Oxazoline cis- und trans-6b (Schema 2); wird der in reinem DMBP-Glas, d.h. in Abwesenheit des Esters, aus 1b quantitativ erzeugte Dipol 2b auf -160^o erwärmt, tritt Dimerisierung

zum 1,3,4,6-Tetraphenyl-2,5-diaza-hexa-1,3,5-trien ein.

Schema 2

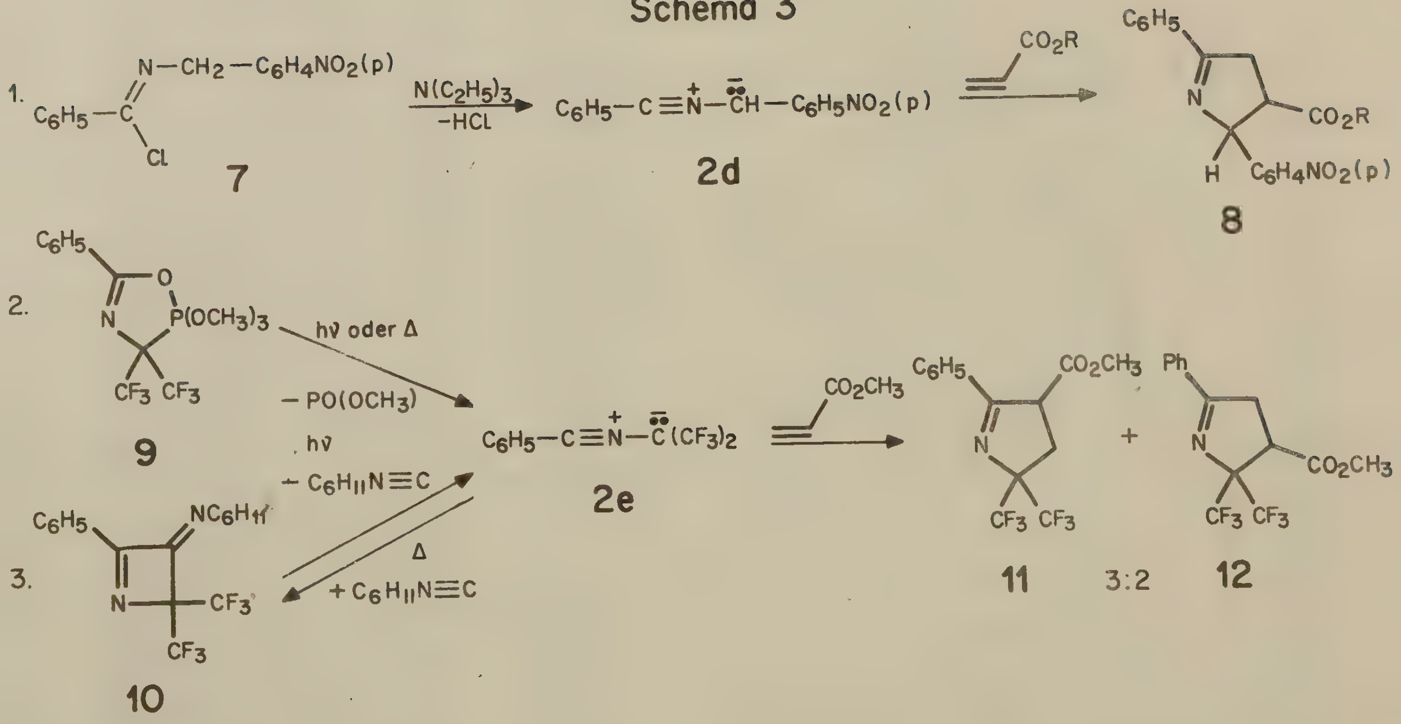


1b 2b cis/tons - 6b

Das Experiment zeigt, daß beim Erwärmen des Kohlenwasserstoffglases (d.h. bei ca. -160°) das Benzonitril-benzylid 2b in einer Grundzustandsreaktion rasch mit dem Ester als Dipolarophil reagiert [18,20].

In Analogie zur Ringöffnungsreaktion Cyclopropylkation → Allylkation kann der Übergang n,π^*-Azirin → Nitrilylid als elektrocyclische Ringöffnung angesehen werden [15,22,23] . Die analoge Ringöffnung von 1-Aziridinylkationen zu den entsprechenden offenkettigen Kationen wurde von Gassman et al. beschrieben [24] . Die Rückreaktion Nitrilylid → 2H-Azirin ist ebenfalls nur photochemisch erlaubt, was im Einklang mit dem experimentellen Befund steht. Die Öffnung der C(2),C(3)-Bindung der 2H-Azirine kann auch mit der α-Spaltung (Norrish I-Spaltung) von Ketonen verglichen werden. Diese Analogie wird durch ab-initio-Rechnungen bestätigt [17].

Schema 3

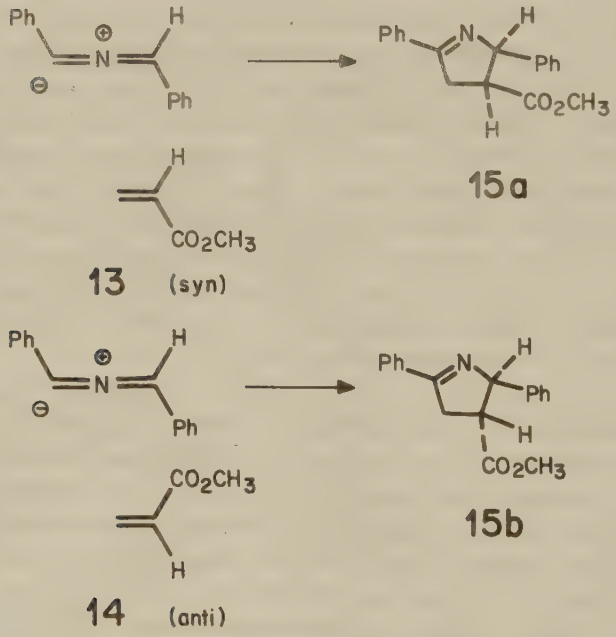

1.
N(C2H5)3
-HCL
7
2d
8
2.
hν oder Δ
− PO(OCH3)
9
hν
− C6H11N≡C
Δ
+ C6H11N≡C
2e
3.
10
11
3:2
12

Nitrilylid-Dipole des Typs 2 lassen sich auch auf anderen Wegen erzeugen. Neben der photochemischen Bildung der 1,3-Dipole aus 3-Oxazolin-5-onen (einige 3-Oxazolin-5-one scheinen Kohlendioxyd auch thermisch bei 120-200° abzuspalten [25,26]) sind weitere photochemische und thermische Methoden zu ihrer Erzeugung bekannt [27-31]. Einige dieser Methoden sind in Schema 3 aufgeführt. Der Huisgen'sche Weg (1) scheint auf Imidoylchloride beschränkt zu sein, die Nitrophenyl- [27] oder zwei Trifluormethylsubstituenten [28] tragen. Mit den Methoden (2) und (3) erhält man, soweit bis jetzt bekannt ist, Nitrilylide, die mit Alkyl- oder Arylgruppen am Nitril-Kohlenstoffatom und allgemein mit zwei Trifluormethylgruppen am Methyl-Kohlenstoffatom [28,29] substituiert sind. Im Vergleich mit den Verfahren, die in Schema 3 angegeben sind, weist die photochemische Generierung der Nitril-methylide aus den 2H-Azirinen die folgenden zwei wesentlichen Vorteile auf: 1. die Wahl der Substituenten des Nitrilylids kann fast beliebig erfolgen und 2. bei der Erzeugung der dipolaren Spezies entstehen keine Nebenprodukte.

Die photochemisch induzierte Cycloaddition von 3-Phenyl-2H-azirinen an elektronenarme Olefine, die zu Δ^1-Pyrrolinen führt [9,13,15,16,32] zeigt Merkmale einer konzertierten Reaktion, insbesondere auch in Hinblick auf Regio- und Stereoselektivität. 1,3-Dipolare Cycloadditionen erfolgen über einen "Zweiebenenorientierungskomplex", d.h. Dipol und Dipolarophil nähern sich einander in zwei parallelen Ebenen [33]. Im Falle von Benzonitril-benzylid (2b) und Acrylsäuremethylester sind die zwei verschieden orientierten Komplexe 13 und 14 (Schema 4) möglich. Die Wechselwirkung der verschiedenen Substituenten im syn-Komplex 13 kann sowohl anziehender (π-Orbital-Überlappung, Dipol-Dipol-Wechselwirkung) als auch abstoßender Natur sein (van-der-Waals-Kräfte). Beide Effekte sind vernachlässigbar im Falle des anti-Komplexes 14. Das Verhältnis der erhaltenen Produkte ermöglicht Einblicke in die Wechselbeziehungen zwischen sterischen und elektronischen Substituenteneffekten im Übergangszustand der 1,3-dipolaren Cycloaddition. So liefert die Photolyse von 2,3-Diphenyl-2H-azirin (1b) in Gegenwart von Acrylsäuremethylester in 85% Ausbeute als Hauptprodukt cis-Carbomethoxy-

2,5-Diphenyl-Δ^1-pyrrolin (15a). Das transverknüpfte Δ^1-Pyrrolin 15b wurde, wie aufgrung des ungünstigeren anti-Komplexes 14 zu erwarten war, nicht isoliert [9,13,33].Die Regioselektivität der zu den

Schema 4



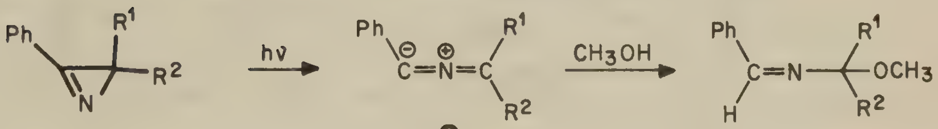
Δ^1-Pyrrolinen führenden Cycloaddition ist die gleiche, wie sie von Huisgen et al. für verwandte 1,3-dipolare Cycloadditionen gefunden wurde, wobei die Nitrilylidzwischenstufe in diesem Fall nach Methode 1) (Schema 3) erzeugt wurde [27].

Die Regioselektivität der meisten 1,3-dipolaren Cycloadditionen läßt sich aufgrund von Grenzorbitalbetrachtungen korrekt voraussagen [34, 35]. Wenn Nitrilylide als 1,3-Dipole mit elektronenarmen Doppelbindungen reagieren, erfolgt die Stabilisierung des Übergangszustandes im wesentlichen durch Wechselwirkung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) des Dipols und des tiefsten unbesetzten

Orbitals (LUMO) des Dipolarophils. Das bevorzugte Cycloadditionsprodukt ist jenes, das hervorgeht aus der Verknüpfung der Atome mit den größten Koeffizienten im Dipol-HOMO und Dipolarophil-LUMO. Ein elektronenarmes Olefin hat den größten Koeffizienten am unsubstituierten Kohlenstoffatom des Dipolarophil-LUMO (vgl. Diskussionsteil).

Um die Regioselektivität der Photocycloaddition von Arylazirinen vorherzusagen, muß man die relative Größe der Koeffizienten im HOMO des Nitrilylids bestimmen, was rechnerisch geschehen kann. Einen experimentellen Hinweis auf den Ort größter Elektronendichte im HOMO liefern aber auch Protonierungsreaktionen der Nitrilylide[36].

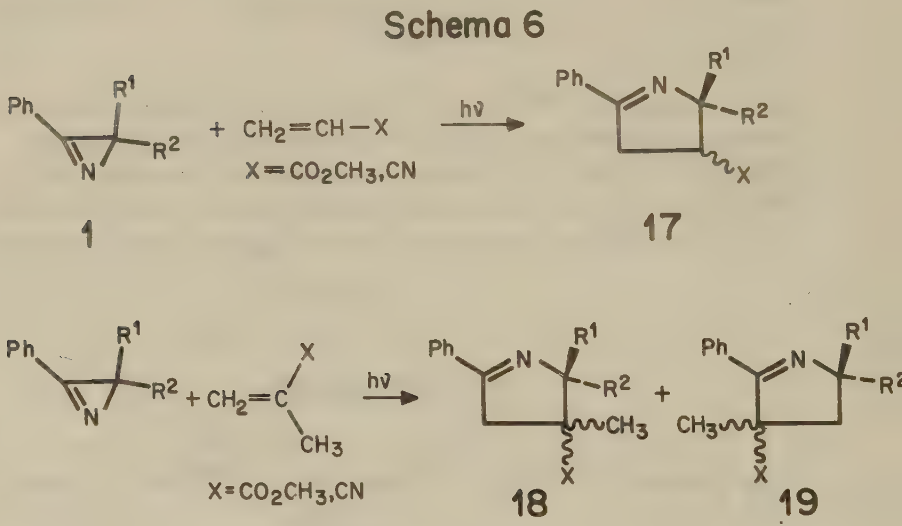
Schema 5



1 2 16

Die photochemische Umwandlung der 3-Phenyl-2H-azirine (1) in Alkoxyimine (16, vgl. Schema 5) läßt darauf schließen, daß im HOMO des Nitrilylids die Elektronendichte am disubstituierten Kohlenstoffatom größer ist als am trisubstituierten Kohlenstoffatom [36]. Mit dieser Tatsache lassen sich alle bei der Photocycloaddition von Arylazirinen an Dipolarophile erhaltenen Befunde erklären. So ergeben Acrylonitril und Acrylsäuremethylester mit verschiedenen Nitilyliden nur die 4-substituierten Regioisomeren 17. Auf der anderen Seite ergibt die Photocycloaddition von Arylazirinen mit Methacrylonitril

und Methacrylsäuremethylester Produkte vom Typ 18 und 19 im Verhältnis 3:2 [9,21] (Schema 6). Die Bildung beider möglichen iso-

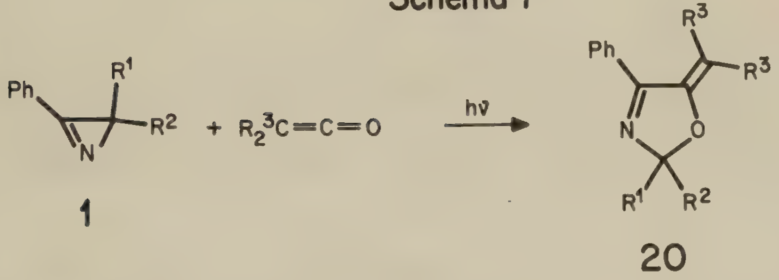


meren Cycloadditionsprodukte kann in diesem Falle erklärt werden durch eine Vergrößerung des LUMO-Koeffizienten am unsubstituierten Kohlenstoffatoms durch die Cyano- oder Estergruppe, während eine Methylgruppe den umgekehrten Effekt hat [34].Die terminalen Koeffizienten in den LUMO's von Methacrylonitril und Methacrylsäuremethylester sind viel ähnlicher als bei den nicht methylierten Analoga, so daß die Regioselektivität für diese Dipolarophile abnimmt. Die photochemisch induzierte Cycloaddition von 3-Phenyl-2H-azirinen an die C,O-Doppelbindung von Aldehyden, Ketonen und Estern, an "aktivierte" Nitrile und weitere Dipolarophile erfolgt ausschließlich mit der erwarteten Regioselektivität [4,5 und cf.]. (vgl. Diskussionsteil).

2. Kompetitive Additionen photochemisch erzeugter Benzonitril-methylide an C,C- und C,O-Doppelbindungen

Über die relative Reaktivität von C,C- und C,O-Doppelbindungen gegenüber photochemisch aus 3-Phenyl-2H-azirinen generierten Benzonitrilmethyliden ist nur wenig bekannt. Mit Ketenen reagieren diese ausschließlich unter Addition an die Carbonylfunktion [10b] (Schema 7) unter Bildung von 5-Methyliden-3-oxazolinen 20. Anstelle der Ketene können auch ihre Vorläufer, die α-Diazoketone, eingesetzt werden und anstelle der 2H-Azirine die Azidoäthene.

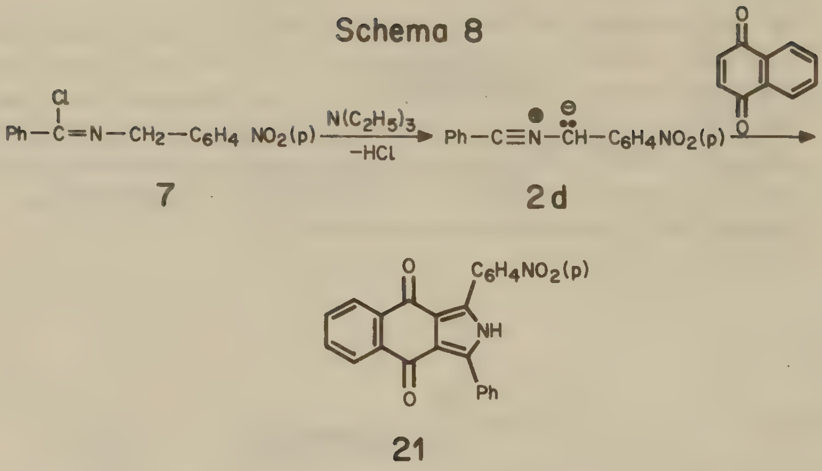
Schema 7



a: $R^1 = R^2 = CH_3$	R^3 = Ph	a (49 %)
b: R^1 = Ph, R^2 = H	R^3 = Ph	b (50 %)
c: R^1 = Ph, R^2 = H	R^3 = H	c (18 %)
d: $R^1 = CH_3$, R^2 = H	R^3 = Ph	d (30 %)

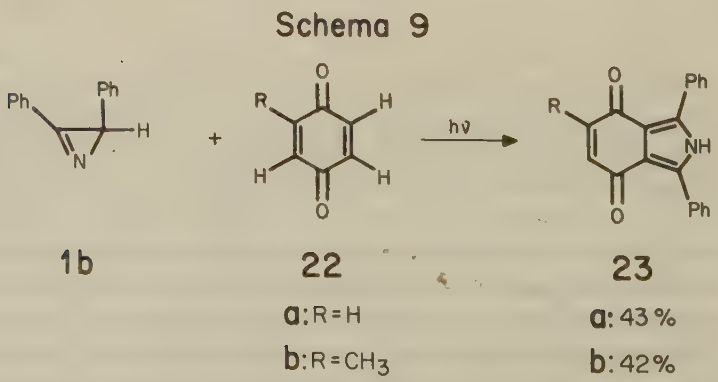
Bei 1,4-Chinonen reagiert nur die C,C-Doppelbindung mit Benzonitrilbenzylid. So beschrieben Huisgen und Mitarbeiter [37] die in 11% Ausbeute verlaufende Synthese von 1-(4-Nitrophenyl)-3-phenyl-benzoisoindol-4,9-dion (21) durch Reaktion des Benzonitril-4-nitrobenzylids (2d) mit 1,4-Naphthochinon (Schema 8, vgl. auch Schema 3). Bei der Photoreaktion von 2,3-Diphenyl-2H-azirin (1b) mit 1,4-Chinonen wurden ebenfalls nur Additionsprodukte des Benzonitril-

Schema 8



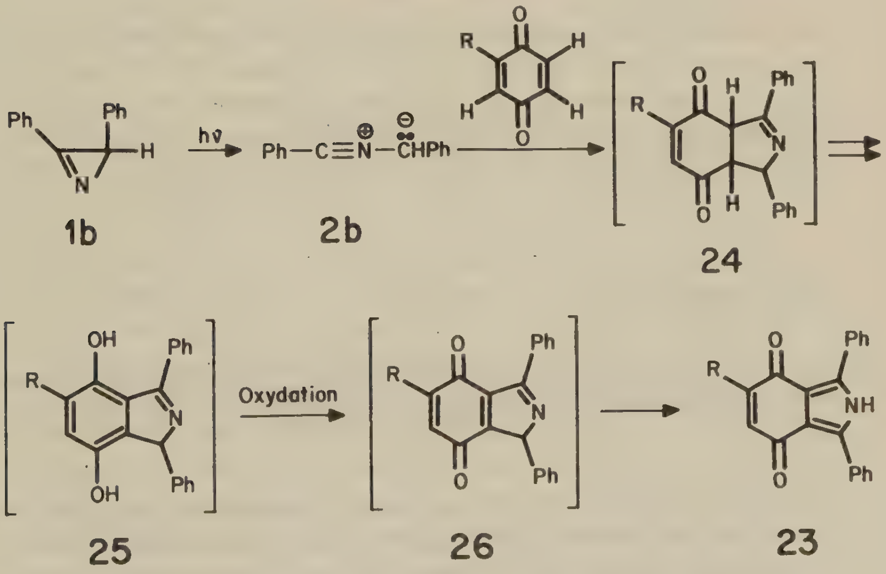
benzylids (2b) an die unsubstituierte C,C-Doppelbindung und nicht an die C,O-Doppelbindung erhalten [38] (Schema 9). In analoger Weise reagieren 1,4-Chinone thermisch mit Aziden [39], Diazomethan [40]

Schema 9



und anderen Diazoverbindungen [40,41] sowie Benzonitriloxid [42]. Eine detailliertere Untersuchung zeigte, daß die Bildung der Isoindoldione 23 gemäß dem in Schema 10 aufgezeigten Reaktionsweg erfolgt: Das Benzonitril-benzylid (2b) addiert sich an die unsubstituierte C,C-Doppelbindung des Chinons, wobei ein Zwischenprodukt, welches im UV.-Spektrum bei kürzeren Wellenlängen absorbiert als 23 gebildet wird. Diese Spezies, bei der es sich wahrscheinlich um 25 handelt, liefert durch Oxydation das intensiv gefärbte Dion 23. Für Cycloadditionen von photochemisch aus 3-Phenyl-2H-azirinen erzeugten Benzonitril-methyliden an α,β-ungesättigte Carbonylsysteme waren bisher nur einige wenige Fälle bekannt. So addieren sich

Schema 10



Benzonitril-isopropylid (2a), -benzylid (2b) und -äthylid (2c) regiospezifisch an die C,C-Doppelbindung von Acrylsäuremethylestern unter Ausbildung von 4-Carbomethoxy-Δ^1-pyrrolinen 15 (vgl. Schema 4)[9].

Aus 3-Aryl-2,2-dimethyl-2H-azirinen erzeugte Benzonitril-methylide addieren sich jedoch nur noch regioselektiv an die C,C-Doppelbindung von Methacrylsäuremethylester, wobei 4-Methoxycarbonyl-4,5,5-trimethyl-2-phenyl- und 3-Methoxycarbonyl-3,5,5-trimethyl-2-phenyl-Δ^1-pyrrolin im Verhältnis 13:1 entstehen [9]. Im Falle der Bestrahlung von 3-Phenyl-2H-azirin (1d) in Gegenwart von Methacrylsäuremethylester oder Methacrylonitril wurden die Produkte 4-Carbomethoxy-4-methyl-2-phenyl-Δ^1-pyrrolin bzw. 4-Cyano-4-methyl-2-phenyl-Δ^1-pyrrolin und 3-Carbomethoxy- bzw. 3-Cyano-3-methyl-2-phenyl-Δ^1-pyrrolin im Verhältnis 6:4 erhalten [9]. In keinem der erwähnten Beispiele konnte eine Addition an die Estercarbonylgruppe beobachtet werden [9](vgl. auch[8,13]), d.h. die Reaktionen verlaufen perispezifisch [34].

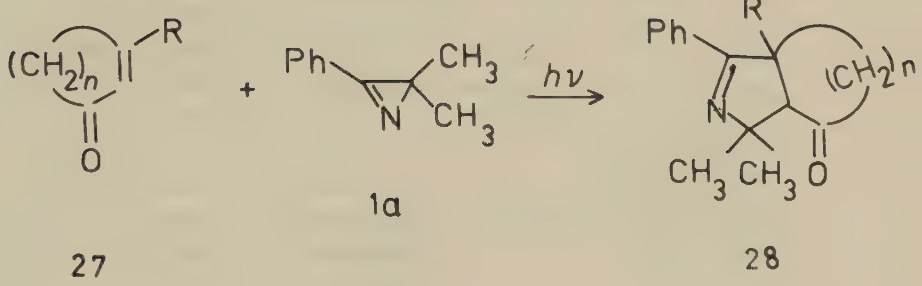
Im folgenden soll nun über Cycloadditionen von photochemisch aus 2H-Azirinen erzeugten Nitrilyliden und α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen berichtet werden, die das Ziel hatten, die Periselektivität dieser Reaktionen und ihre Beeinflussung durch Substituenten und Struktur der Carbonylverbindungen zu studieren.

3. Eigene Arbeiten

3.1. Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Gegenwart cyclischer α,β-ungesättigter Ketone

Beim Bestrahlen 2-5$\times 10^{-2}$ M benzolischer Lösungen von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) mit einer Quecksilberhochdrucklampe hinter Pyrex in Gegenwart von Cyclopent-2-en-1-on (27a), Cyclohex-2-en-1-on (27b), 3-Methyl-cyclohex-2-en-1-on (27c) und Cyclohept-2-en-1-on (27d) wurden die bicyclischen Pyrrolinone 28a-d erhalten (Schema 11). Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf isoliertes und gereinigtes Material. Für die Produkte 28a und 28b wurden gas-chromatisch Ausbeuten von 91% bzw. 88% bestimmt. Die Addition, die

Schema 11



a: n = 2, R = H
b: n = 3, R = H
c: n = 3, R = CH_3
d: n = 4, R = H

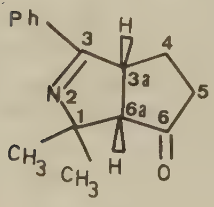
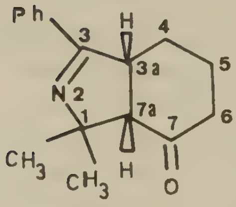
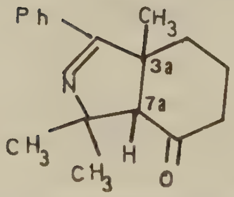
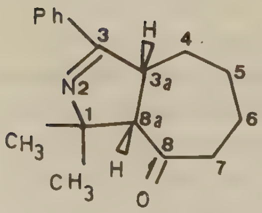
a: 77,5 % (91 %)
b: 52 % (88 %)
c: 34 %
d: 52 %

ausschließlich an die C,C-Doppelbindung erfolgt, verläuft mit der erwarteten Regiospezifität.

Die Strukturen der Produkte 28 folgen aus den spektralen Daten (vgl. Tab. 1) und den Elementaranalysen. Im UV.-Spektrum absorbieren die Verbindungen bei 237-242,5 nm (log ε = 3,96-4,20). Im IR.-Spektrum erscheint die Bande der Streckschwingung der C,N-Doppelbindung bei 1618-1642 cm^{-1}. Die Streckschwingung der Carbonylgruppe weist den typischen Gang für cyclische Ketone auf: so findet man im Falle von 28a die Absorption bei 1742 cm^{-1}, was charakteristisch für ein Fünfringketon ist, während die übrigen Verbindungen 28b-d wie erwartet ähnliche Wellenzahlen aufweisen, wie die korrespondierenden offenkettigen Ketone, d.h. solche im Bereich von 1698-1702 cm^{-1}. Für alle Verbindungen findet man die zu erwartenden Absorptionen für die Phenylgruppe und die Methylgruppen im Pyrrolinsystem.

Das ^{1}H-NMR.-Spektrum von 1,1-Dimethyl-6-oxo-3-phenyl-1,3a,4,5,6,6a-hexahydro-cyclopenta[c]pyrrol (28a) zeigt bei 4,25-3,95 ppm ein m

Tabelle 1. Spektrale Daten der bicyclischen Δ^1-Pyrroline 28

Verbindung	UV. (EtOH) λ_{max}(nm) (log ϵ)	IR. (CCl_4) (cm^{-1})	^{1}H-NMR. (100MHz)[a] aromat.H
 28a	242 (4,15)	1742 (C=O) 1625 (C=N) 1580 (Phenyl) 1450 (δas CH_3) 1382 1362 ($C(CH_3)2$)	7,8-7,55;m (2H) 7,35-7,15;m (3H)
 28b	242,5 (4,20)	1702 (C=O) 1618 (C=N) 1580 (Phenyl) 1450 (δas CH_3) 1380 1362 ($C(CH_3)_2$)	7,9-7,70;m (2H) 7,45-7,25;m (3H)
 28c	237 (3,96)	1700 (C=O) 1622 (C=N) 1575 1495 (Phenyl) 1448 (δas CH_3) 1383 1362 ($C(CH_3)2$)	7,9-7,6;m (2H) 7,5-7,05;m (3H)
 28d	240 (4,17)	1701 (C=O) 1620 (C=N) 1580 1500 (Phenyl)	8,0-7,6;m (2H) 7,6-7,05;m (3H)

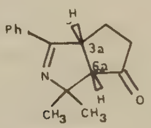
a) ^{1}H-NMR.-Spektren in CCl_4; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm, bezogen auf internes Tetramethylsilan (TMS)=0; Kopplungskonstanten in Hz; s=Singulett, d=Dublett, t=Triplett, qa= Quadruplett qi=Quintett und m=Multiplett.

CH_3 im Pyrrolinteil	Brückenkopfprotonen[b)]	Methylenprotonen
1,32;s 1,21;s ($2CH_3$)	4,25-3,95;m (H-C(3a)) 2,56;d,J=10 (H-(C(6a))	2,4-1,6;m (4H)
1,45;s 1,14;s ($2CH_3$)	3,60;dxdxd J=10,9,6 (H-C(3a)) 2,66;d,J=9	2,6-1,1;m (12H)[c)]
1,45;s 1,43;s 1,22;s (2 CH_3 und CH_3-C(3a))		2,5-1,0;m (16H)[c)]
1,42;s 1,39;s ($2CH_3$)	2,93;d,J=10 (H-C(8a))	3,7-1,0;m (16H)[c)]

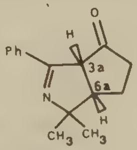
b) Brückenkopfprotonen, deren chemische Verschiebung nicht angegeben ist, absorbieren gemeinsam mit den Methylenprotonen des jeweiligen Ketonrings und können nicht eindeutig zugeordnet werden.

c) Gesamtintegrale für die Methylgruppen im Pyrrolinteil, die Methylenprotonen im Ketonteil und die nicht genau lokalisierbaren Brücken kopfprotonen.

für das Brückenkopfproton an C(3a). Das andere Brückenkopfproton an C(6A) erscheint bei 2,56 ppm als d mit einer H,H-Kopplungskonstanten $^3J(6a,3a)=10$. Diese Kopplungskonstante steht im Einklang mit einer cis-Verknüpfung der beiden Fünfringe (vgl. [43]). Die cis-Konfiguration ist bei anellierten Fünfringen auch die thermodynamisch stabilere[44] . Die vier Methylenprotonen absorbieren bei 2,4-1,6 ppm als m. Aus dem ^1H-NMR.-Spektrum folgt auch, daß die Addition des Nitrilylids an die C,C-Doppelbindung mit der erwarteten Regiospezifität verlaufen ist. Im Isomeren 28A müßte



28a



28A

H-C(3a), das nur mit H-C(6a) koppelt und daher als d erscheinen würde, wegen der benachbarten C,N-Doppelbindung bei tieferem Feld erscheinen als das ebenfalls als d absorbierende H-C(6a) im Isomeren 28a. H-C(6a) in 28A sollte als "normales" Methin-proton als m (Kopplungen zu H-C(3a) und den beiden H-C(6)) bei ca. 1,5 ppm absorbieren. Mit den für die Brückenkopfprotonen bestimmten chemischen Verschiebungen und dem Aufspaltungsmuster ist also nur Struktur 28a im Einklang.

Im ^{13}C-NMR.-Spektrum[1] erscheint C(6) bei 217,3, C(3) bei 170,1, C(1) bei 75,8 und C(6a) und C(3a) bei 59,4 bzw. 51,1 ppm.[2] Die

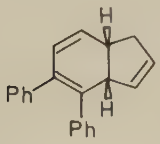
1) ^{13}C-NMR.-Spektren in $CDCl_3$ bei 25,2 MHz; Angaben der chemischen Verschiebungen der protonenentkoppelten Signale in ppm bezogen auf internes TMS = 0; Kopplungskonstanten in Hz; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qa = Quadruplett, qi = Quintett und m = Multiplett.

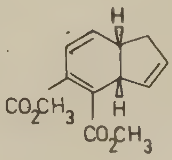
2) Im ^{13}C-NMR.-Spektrum von 28A müßte C(3a) bei deutlich tieferem (ca. 20 ppm) und C(6a) bei deutlich höherem Feld absorbieren (vgl. [45]).

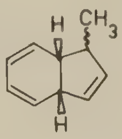
Kohlenstoffatome der beiden Methylgruppen absorbieren bei 31,9 ppm als qa × qi-ärtiges Signal ($^1J(H,C)$ = 130, $^3J(H,C)$ = 5) und bei 25,6 ppm als qa × qa ($^1J(H,C)$ = 130, $^3J(H,C)$ = 4,5), d.h. eines der beiden Methylgruppen-C-Atome, nämlich das bei 21,9 ppm weist eine Kopplung von ca. 5Hz zum Brückenkopfproton an C(6a) auf.

Im ^{1}H-NMR.-Spektrum von 1,1-Dimethyl-7-oxo-3-phenyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-isoindol (28b, s. Tab. 1) erscheint das Brückenkopfproton an C(7a) als d mit $^3J(7a,3a)$ = 9. Die chemischen Verschiebungen und das Aufspaltungsmuster der Brückenkopfprotonen beweisen wiederum, daß die Addition des Nitrilylids an die C,C-Doppelbindung des α,β-ungesättigten Ketons in der erwarteten Richtung erfolgt ist. Die cis-Verknüpfung der beiden Ringe wird durch die Größe von $^3J(7a,3a)$ belegt [46,47]. Zum Vergleich dazu sind einige der Literatur entnommene Werte für cis-verknüpfte Dihydroindene, sowie für ein trans-verknüpftes Dihydroinden zusammengestellt (Schema 12).

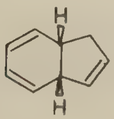
Schema 12

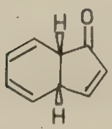


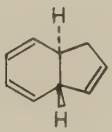




	A [47]	B [47]	C [48]
J(1,6) = (Hz)	11,5	11,5	12,0







	D [49]	E [50]	F [49]
	12,0	10,0	20

Einen zusätzlichen Hinweis für das Vorliegen des thermodynamisch stabileren cis-verknüpften Produktes lieferte der Versuch, 28b basenkatalysiert zu isomerisieren. Beim Erwärmen von 28b in benzolischer Lösung mit Triäthylamin unter Stickstoff auf 60° während 12 Std. wurde es nicht verändert und konnte in 70% Ausbeute zurückgewonnen werden. Unter den gleichen Bedingungen ließ sich z.B. bei 2-Phenyl-5-(4-nitro-phenyl)-Δ^1-pyrrolin-4-carbonsäuremethylester das Verhältnis der cis/trans-Isomeren zugunsten des thermodynamisch stabileren cis-Isomeren verschieben [37]. Auch unter energischeren Bedingungen, nämlich bei Behandlung von 28b mit Kalium-t-butylat in Benzol unter Rückfluß während 12 Std., sowie mit Natriummethanolat im Bombenrohr während 6 Std. bei 120° [3)] konnte jeweils nur 28b nachgewiesen werden (70 bzw. 73%; vgl. exper. Teil).[4)]

Im ^{1}H-NMR.-Spektrum von 1,1,3a-Trimethyl-7-oxo-3-phenyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-isoindol (28c) erscheint das Proton an C(7a) bei 2,47 ppm als s und die Methylgruppen an C(3a) und diejenigen an C(1) bei 1,45, 1,43 und 1,22 ppm als drei s. Für die Art der Verknüpfung von Fünf- und Sechsring gibt es keine Hinweise; aus Analogiegründen erscheint es jedoch vernünftig, auch hier die cis-Konfiguration anzunehmen. 1,1-Dimethyl-8-oxo-1,3a,4,5,6,7,8,8a-octahydro-cyclo-hepta c pyrrol (28d) zeigt bei 2,93 ppm H-C(8a) als d mit einer Kopplungskonstanten von 10 Hz, was wiederum auf eine cis-Verknüpfung der beiden Ringe hinweist.

3) In Kontrollexperimenten ließ sich zeigen, daß unter diesen Bedingungen bei Verwendung von Deuteriomethanol ein H/D-Austausch stattfindet (s. später).

4) Diese Befunde zeigen, daß bei der photochemisch induzierten Cycloaddition von 1a an 27b das cis-verknüpfte Produkt erhalten wurde.

Im Massenspektrum weisen die Verbindungen 28a-d neben starken Molekularionenpiken (M^+) die aus dem Azirinteil stammenden Fragmentionenpike $C_6H_5CNC(CH_3)_2^+$ (m/e 145), $C_6H_5CNH^+$ (m/e 104), und $C_6H_5^+$ (m/e 77) auf. Die Isoindole 28b und 28c zeigen zusätzlich einen intensiven Pik für M^+-$COCH_2CH_2$ (M^+-56) auf; diese Art der Fragmentierung tritt z.B. auch in Tetralon auf (vgl. [51]).

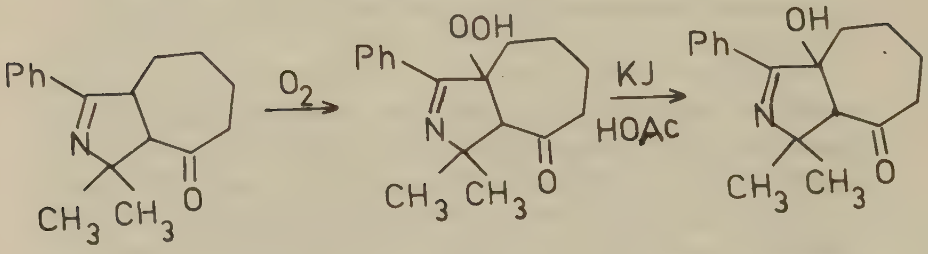
Während die Bicyclen 28a-c an der Luft stabil sind, erfolgt im Falle von 28d außerordentlich leicht eine Oxydation zum bicyclischen Hydroperoxyd 29. Nach zweitägigem Stehen einer benzolischen Lösung von 28d an der Luft ist die Umwandlung zu 29 quantitativ. Das Hydroperoxyd 29 wurde in 28% Ausbeute auch direkt aus dem Bestrahlungsansatz des Azirins 1a und Cyclohept-2-en-1-on erhalten, wenn die bestrahlte Lösung vor der Aufarbeitung ca. 24 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen wurde. In diesem Falle wurde das bicyclische Δ^1-Pyrrolin 28d nicht aufgefunden.

Dem Angriff von Sauerstoff unter Bildung der Hydroperoxyde durch Autoxydation unterliegen bevorzugt tertiäre CH-Gruppen (vgl. z.B. die Bildung von Dekalinhydroperoxyd [52]). Die Bildung von 29 wird sicher durch die benachbarte, α-ständige C,N-Doppelbindung erleichtert. So werden z.B. Olefine wesentlich leichter von Sauerstoff angegriffen, als gesättigte Kohlenwasserstoffe. In den meisten Fällen wird dabei ein allylisches Wasserstoffatom durch eine Hydroperoxygruppe ersetzt. Besonders leicht reagiert der Sauerstoff mit cyclischen Olefinen; so ist z.B. Cyclohexenperoxyd das am leichtesten zugängliche ungesättigte Hydroperoxyd (vgl. [53]).

Die Autoxydation des Bicyclus 28d zum Hydroperoxyd 29 erscheint aufgrund der zitierten Beispiele verständlich. Nicht zu erklären ist es dagegen, warum die Bicyclen 28a und 28b nicht oxydiert werden. Ein möglicher Grund könnte in der größeren Beweglichkeit des 5,7-gliedrigen Ringsystems in 28d gegenüber den relativ starren

5,5- bzw. 5,6-gliedrigen Bicyclen 28a und 28b liegen.

Schema 13



29 30

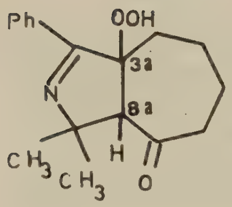
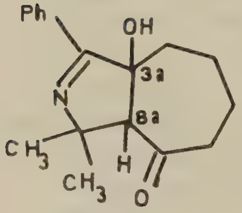
28

Einen zusätzlichen Beweis für die Struktur 29 lieferte die Reduktion mit Kaliumjodid in Eisessig (vgl. [54]), die in 74% Ausbeute zum erwarteten Alkohol 30 führte (Schema 13). Die Strukturen von 29 und 30 wurden durch die spektralen Daten und die Elementaranalysen gesichert (vgl. Tab. 2 und exper. Teil). Im UV.-Spektrum (Äthanol) absorbieren die Verbindungen 29 und 30 bei 241 bzw. 242 nm (log ϵ = 4,02 bzw. 4,15). Im IR.-Spektrum von 29 tritt bei 3700-2200 eine breite -OOH-Bande auf. Der Alkohol 30 zeigt bei 3580 und 3350 cm^{-1} die Absorption für eine freie bzw. intermolekular assozierte OH-Gruppe. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum des Hydroperoxyds 29 absorbiert das Proton an C(8a) bei 3,65 ppm als d mit einer Kopplungskonstanten ^5J = 1; in Verbindung 30 erscheint das entsprechende Proton bei 2,83 ppm als s. Das Hydroxylproton erscheint bei 2,73 ppm als s mit Feinstruktur und wird beim Schütteln mit D_2O ausgetauscht. Im Massenspektrum von 29 treten neben dem relativ schwachen Molekülionenpik (M^+) intensive Fragmentionenpike für M^+-O (m/e 271) und für $M^+-H_2O_2$ (m/e 252) auf.

Der Alkohol 30 zeigt neben dem intensiven Molekularionenpik (M^+) den Fragmentionenpik M^+-H_2O (m/e 253). Die intensiven Fragmentionenpike $C_6H_5CNC(CH_3)_2^+$ (m/e 145), $C_6H_5CNH^+$ (m/e 104) und $C_6H_5^+$ (m/e 77), die aus dem Azirinteil stammen, treten in den Massenspektren beider Produkte (29 und 30) auf.

Im Zusammenhang mit der Frage der Konfiguration von 28b wurde auch die Möglichkeit der basenkatalysierten Isomerisierung und das Ausmaß des H/D-Austausches bei Verwendung deuterierter Lösungsmittel untersucht: Das Pyrrolin 28b wurde mit ca. 0,9 M Natriummethanolatlösung in O-Deuteriomethanol während 6 Std. im Bombenrohr auf 120° erhitzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation erhielt man 58% eines Produktes, das dünnschicht- und gas-chromatographisch identisch mit dem eingesetzten cis-verknüpften 28b war. Das ^{1}H-NMR.-Spektrum zeigt bei 7,95-7,70 ppm zwei und bei 7,55-7,15 ppm drei aromatische Protonen jeweils als m; das m bei 2,15-1,0 ppm, das zwei s bei 1,50 und 1,19 ppm für die beiden Methylgruppen an C(1) aufweist, wurde zu 10,53 Protonen integriert (als Standard diente eines der Methylgruppensignale). Danach wurden 4,47 D/Molekel eingebaut und zwar bevorzugt an C(3a), C(6) und C(7a). Die massenspektrometrische D-Bestimmung erbrachte einen mittleren D-Gehalt von 4,83 D/Molekel, mit einer Verteilung von 41% d_6, 35% d_5, 10,5% d_4, 3,8% d_3, 5,2% d_2 und 3,5% d_1; die Verbrennungsanalyse [55] ergab 4,22 D/Molekel. Dieser Befund zeigt, daß die verwendete Base stark genug war, um über die Enolatzwischenstufe eine Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren Bicyclus zu ermöglichen. Da jedoch nur Ausgangsmaterial 28b zurückisoliert werden konnte, muß es die thermodynamisch stabilere cis-Form darstellen. Bemerkenswert ist der Befund, daß mehr als 4 D eingebaut werden. Basenkatalysiert sollte ein H/D-Austausch über die Enolform nur in den Stellungen C(6) und C(7a) stattfinden (vgl. [56]). Das Experiment zeigt jedoch, daß auch die Stellungen C(3a) und auch C(4) und C(5) für einen H/D-Austausch genügend aktiviert sind (vgl. Schema 14). Beim Erwärmen von 28b in einer 0,6 M $NaOCH_3/CH_3OD$-Lösung während

Tabelle 2. Spektrale Daten der bicyclischen Δ^1-Pyrroline 29 und 30

Verbindung	UV. (EtOH) λ_{max} (nm)	IR. (KBr) cm^{-1}	^1H-NMR. (100 MHz)[a] aromat. H
 29	241 (4,02)	3700-2200 (OOH) 1702 (C=O) 1642 (C=N) 1580 (Phenyl) 1500 1450 (δ as CH_3) 1382 ($C(CH_3)_2$) 1366	8,25-8,0;m[b] (2H) 7,5-7,15;m (3H)
 30	242 (4,15)	($CHCl_3$) 3580 (OH) 3350 1698 (C=O) 1573 (Phenyl) 1490 1445 (δas CH_3) 1375 ($C(CH_3)_2$) 1360	8,1-7,8;m (2H) 7,45-7,15;m (3H)

a) s. Fußnote a) in Tab. 1.

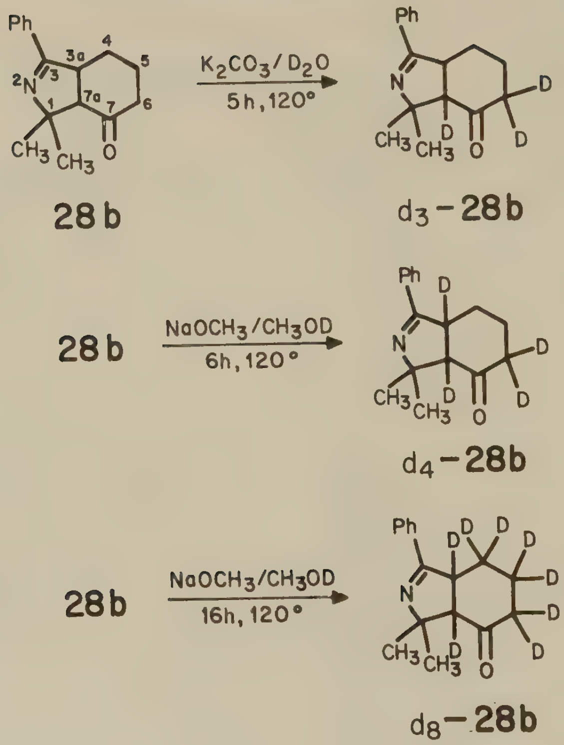
b) Lösungsmittel: d_6-Aceton.

c) Das OOH-Proton ist nicht genau lokalisierbar und wurde zusammen mit den Methylen- und Methylprotonen integriert.

d) Gesamtintegral der Methylenprotonen und der Methylgruppen an C(1).

CH_3-C(1)	Brückenkopf- und OH-Protonen	Methylenprotonen
1,46;s 1,31;s (2 CH_3)	3,65;d,J=1 H-C(8a)[c)]	3,05-1,1;m (15H)[c)d)]
1,49;s 1,32;s (2 CH_3)	2,83;s H-C(8a) 2,73;s mit FS OH - C(3a) verschwindet beim Schütteln mit D_2O	3,0-1,0;m (14H)[d)]

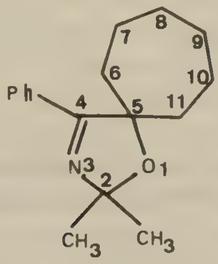
Schema 14



6 Std. auf 120° im Bombenrohr erhielt man nach der Aufarbeitung unverändertes cis-konfiguriertes Material 28b in 65% Ausbeute mit einem D-Gehalt von ca. 4,9 D/Molekel (NMR.-Evidenz, vgl. exper. Teil) zurück. Nach 16stdg. Erhitzen von 28b auf 120° in 1 M $NaOCH_3/CH_3OD$-Lösung erhielt man cis-konfiguriertes Material mit einem Deuteriumgehalt von 7,2 D/Molekel (MS.-Evidenz). Dieser Versuch zeigt, daß unter drastischen basischen

Bedingungen offenbar alle Stellungen des sechsgliedrigen Rings zum H/D-Austausch befähigt sind. Milde Bedingungen, d.h. fünfstündiges Erhitzen von 28b in D_2O/K_2CO_3 bei 120° im Bombenrohr, führten in 50%iger Ausbeute zu cis-konfiguriertem d_3-28b (DC-, GC-Evidenz), bei dem nur die Protonen an C(6) und C(7a) durch Deuterium ersetzt worden waren. Der massenspektrometrisch bestimmte D-Gehalt betrug 2,9 D/Molekel. Gemäß ^{1}H-NMR.-Spektrum waren 3,1 D/Molekel eingebaut worden; die Verbrennungsanalyse ergab 3,2 D/Molekel (vgl. exper. Teil).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei den α,β-ungesättigten cyclischen Ketonen 28a-d die Addition des Benzonitril-methylids 2a perispezifisch an die C,C-Doppelbindung erfolgt. Gesättigte cyclische Ketone reagieren dagegen, wie schon früher gefunden wurde (vgl. [7]), in guten Ausbeuten an der Carbonylgruppe. So liefert 2a mit Cyclopentanon oder Cyclohexanon die entsprechenden Spiro-3-oxazoline in 51 % bzw. 86 % Ausbeute. Auch Cycloheptanon reagiert an der Carbonylgruppe mit 2a: Beim Bestrahlen einer $2,5 \times 10^{-2}$ M benzolischen Lösung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) und Cycloheptanon wurde in 68 % Ausbeute 2,2-Dimethyl-4-phenyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,6]undeca-3-en (31) erhalten, welches durch die spektroskopischen Daten und die C,H,N-Analysen charakterisiert wurde (vgl. exper. Teil).



31

Während also z.B. Cyclohexen nicht mit Nitrilyliden reagiert [11], reicht also die Aktivierung durch eine benachbarte Carbonylfunktion aus, um im Cyclohex-2-en-1-on die Addition an die C,C-Doppelbindung in regiospezifischer Weise zu ermöglichen.

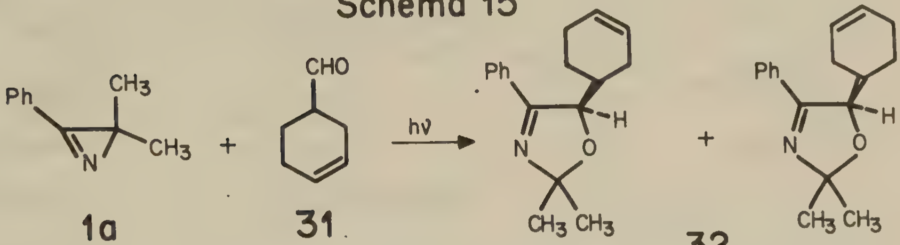
Durch das Einführen eines Elektronendonators in β-Stellung zur Carbonylgruppe des α,β-ungesättigten cyclischen Ketons sollte diese für den Angriff des Benzonitril-methylids 2a desaktiviert sein und die Addition an die Carbonylfunktion erzwingen. Beim Bestrahlen einer $2,5 \times 10^{-2}$ M benzolischen Lösung von 1a mit einer äquimolaren Menge von 3-Äthoxy-cyclohex-2-en-1-on während 5 Std. konnten keine Additionsprodukte erhalten werden. Auch die Carbonylgruppe ist offenbar stark durch die C,C-Doppelbindung desaktiviert, so daß keine Addition an das Dipolarophil erfolgen kann. Die Addition an die C,C-Doppelbindung des vinylogen Esters war a priori nicht zu erwarten, da Enoläther nur dann Additionen eingehen, wenn sie zusätzlich durch elektronenanziehende Gruppen aktiviert werden (vgl. "push-pull-Olefine" [11]). Die aktivierende Wirkung der Carbonylfunktion auf die elektronenreiche C,C-Doppelbindung ist offenbar zu schwach, um die Reaktion zu ermöglichen. Additionen von Nitrilyliden an relativ wenig reaktive Dipolarophile sollten wiederum ermöglicht werden, wenn man sich als zusätzlicher treibender Kraft der entropischen Effekte intramolekularer [3+2]-Cycloadditionen bedient (vgl. [57]).

3.2. Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Gegenwart von α,β-ungesättigten Aldehyden.

Bei der Photolyse von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Gegenwart von 3-Formylcyclohexen (32), d.h. eines Systems, das eine nichtkonjugierte Aldehydgruppe und Doppelbindung aufweist, erfolgte die Addition von 2a ausschließlich an die Aldehydgruppe.

Man erhielt in 85 % Ausbeute 5-$\Delta^{3'}$-Cyclohexenyl-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (33), das als 2:1-Diastereomerengemisch auftrat (gas-chromatographischer Befund). Dieses Gemisch wurde durch die spektralen Daten und die Elementaranalysen charakterisiert (vgl. exper. Teil).

Schema 15

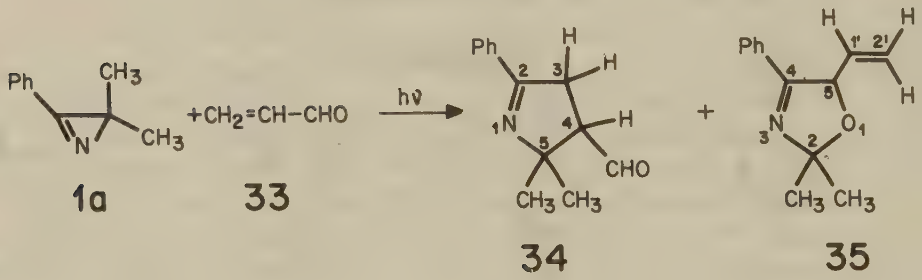


1a 31 32

In den α,β-ungesättigten Aldehyden Acrolein (34), Crotonaldehyd (37) und 3-Äthoxymethacrolein (39) ist die C,C-Doppelbindung durch den -M-Effekt der Aldehydgruppe aktiviert und sollte deshalb als Dipolarophil mit der Carbonylgruppe um das Nitrilylid konkurrieren können. Beim Bestrahlen einer $3{,}36 \times 10^{-2}$ M benzolischen Lösung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Gegenwart eines Überschußes an Acrolein (34) während 4,5 Std. erhielt man 4-Formyl-5,5-dimethyl-2-phenyl-Δ^{1}-pyrrolin (35), d.h. das Additionsprodukt an die C,C-Doppelbindung in 39 % Ausbeute und 2,2-Dimethyl-4-phenyl-5-vinyl-3-oxazolin (36), d.h. das Additionsprodukt an die Aldehydfunktion in 46 % präparativer Ausbeute

(Schema 16). Die gas-chromatographisch bestimmten Ausbeuten betrugen 45 bzw. 49 %. Die Struktur von 35 wurde durch die spektralen Daten und die Elementaranalysen gesichert (vgl. Tab. 3 und exper. Teil). Im IR.-Spektrum findet man bei 1725 cm^{-1} die

Schema 16

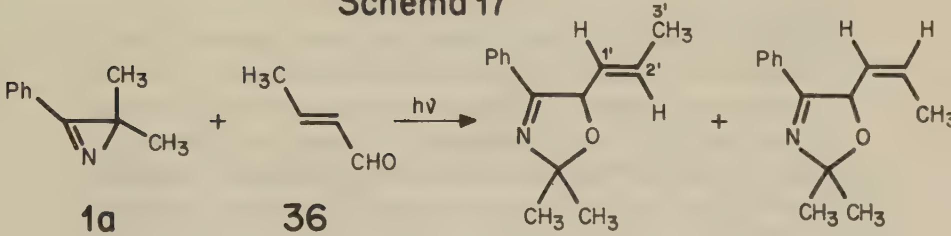


Carbonylabsorption der Aldehydgruppe und bei 2820 und 2720 cm^{-1} die charakteristische, durch Fermiresonanz aufgespaltene C,H-Streckschwingung der Aldehydgruppe. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum absorbiert das Aldehydproton bei 9,81 ppm als d mit einer H,H-Kopplungskonstanten ^3J=2. Die beiden Protonen an C(3) sowie H-C(4) bilden ein Multiplett bei 3,75-2,85 ppm. Das Massenspektrum weist neben dem Molelularionenpik (M^+, m/e 201) die Fragmentionenpiks M^+-2H (m/e 199), M^+-CHO (m/e 172), M^+-2H-CHO (m/e 170), $C_6H_5CCHCH^+$ (m/e 115) und die aus dem Azirinteil stammenden $C_6H_5CNC(CH_3)_2^+$ (m/e 145), $C_6H_5CNH^+$ (m/e 104) und C_6H_5 (m/e 77) auf. Das IR.-Spektrum des Oxazolins 36 zeigt eine Bande bei 1632 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1645 cm^{-1} für die Streckschwingung der C,N- und C,C-Doppelbindung. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum absorbieren die Protonen an C(5) und C(1') und die beiden H an C(2') bei 6,05-5,05 ppm als m. Im Massenspektrum treten neben einem relativ

schwachen Molekularionenpik (M^+, m/e 201 als Fragmentionenpike $M^+-C_6H_5CN$ (m/e 98) als Basispik und die üblichen aus dem Azirinteil stammenden Pike auf.

Die Photolyse einer $6{,}25 \times 10^{-2}$ M benzolischen Lösung des Azirins 1a mit einem Überschuß an Crotonaldehyd (37) [5)] ergab in 84 % Ausbeute ein Gemisch der beiden isomeren (E)- und (Z)-2,2-Dimethyl-5-(1'-propenyl)-4-phenyl-3-oxazoline 38a und 38b (Schema 17).
Die gas-chromatographisch bestimmte Ausbeute betrug 98 % (Isomerenverhältnis 2:1). Die beiden Isomeren konnten nicht getrennt werden und wurden deshalb als Gemisch charakterisiert (vgl. Tab. 3).

Schema 17



1a   36   37a (E)   1:2   37b (Z)

Das Produkt einer Addition an die C,C-Doppelbindung wurde nicht aufgefunden. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum des Isomerengemisches 38 absor-

5) Die (E)-Konfiguration des Crotonaldehyds (Fluka) folgt aus dem ^{1}H-NMR.-Spektrum.

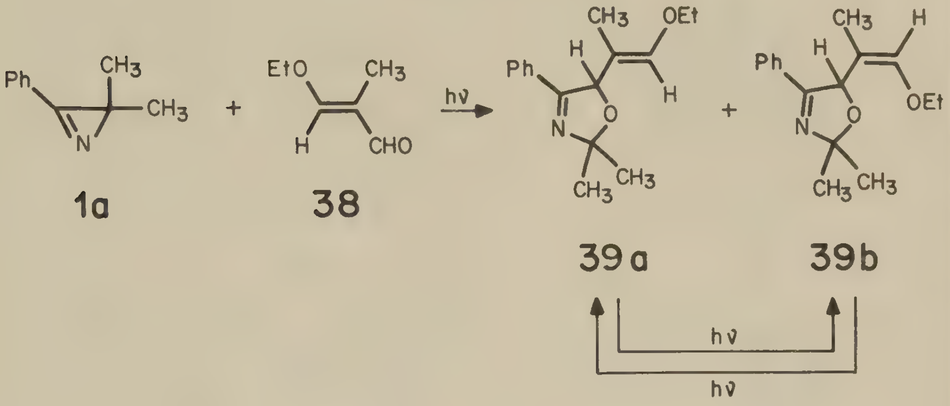
bieren die Protonen an C(5), C(1') und C(2') zusammen als m bei 5,85-5,05 ppm. Die Methylgruppenprotonen der Propenylseitenkette des (Z)-Isomeren erscheinen bei 1,81 ppm als d x d mit den H,H-Kopplungskonstanten $^3J(3',2') = 7$ und $^4J(3',2') = 1$, diejenigen des (E)-Isomeren bei 1,62 ppm als verbreitertes d mit einer H,H-Kopplungskonstanten $^3J(3',2') = 6$.[6] Die Protonen der beiden Methylgruppen an C(2) erscheinen für das (Z)-Isomere bei 1,41 ppm als s und für das (E)-38 bei 1,37 ppm als s. Aus den Signalintensitäten der Methylgruppen ließ sich ein (Z)/(E)-Verhältnis von ca. 2:1 abschätzen.[7] Im Massenspektrum tritt neben dem Molekularionenpik (M^+, m/e 215) und den Azirinfragmentpiks als intensiver Fragmentionenpik $M^+-C_3H_4O$ (m/e 159) auf. Die übrigen für den Strukturbeweis wichtgen Daten finden sich in Tab. 3 und im exper. Teil.

Bei einer analogen Bestrahlung von 1a mit (E)-3-Äthoxymethacrolein (39) [8] während 6 Std. erhielt man nach dünnschichtchromatographischer Trennung an Kieselgel die isomeren (E)- und (Z)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-5-(2'-äthoxy-1'-methylvinyl)-3-oxazoline 40a und 40b in 46 bzw. 47 % Ausbeute (Schema 18). Die beiden Oxazoline 40a und 40b sind photochemisch ineinander überführbar (siehe exper. Teil). Im IR.-Spektrum tritt bei den Isomeren

6) Die Konfiguration der Propenylseitenkette an C(5) konnte nicht durch die Größe der ^3J-Kopplungskonstanten der Protonen an C(1') und C(2') bestimmt werden, da sie zusammen mit H-C(5) bei 5,85-5,05 als m erscheinen.
7) Es wurde nicht geklärt, ob das Entstehen beider isomerer 3-Oxazoline auf eine Photoisomerisierung von 38 oder des Eduktes 37 zurückzuführen ist.
8) Zur Festlegung der Konfiguration vgl. exper. Teil.

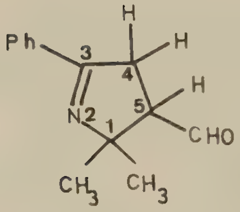
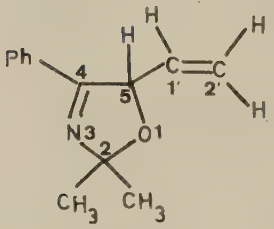
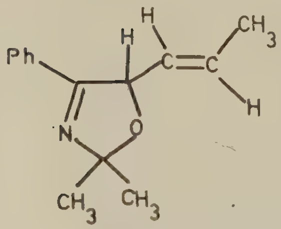
40 bei 1685 bzw. 1682 cm^{-1} die Bande für die Streckschwingung der C,C-Doppelbindung auf, deren Lage für Enoläther typisch ist.

Schema 18



Im ^{1}H-NMR.-Spektrum des (Z)-Isomeren 40b absorbiert H-C(5) bei 6,12 ppm als s und H-C(2') als schmales m bei 5,89 ppm, im Spektrum des (E)-Isomeren 40a erscheint bei 6,20 ppm H-C(2') als schmales m und bei 5,33 ppm H-C(5) als s. Eine Zuordnung der (E)- bzw. der (Z)-Konfiguration ist anhand der ^{1}H-NMR.-Spektren nicht möglich. So ergeben Berechnungen [58] der chemischen Verschiebungen, daß die Protonen am C(2') im (Z)- und im (E)-Isomeren (40b bzw. 40a) bei 5,87 bzw. 5,86 ppm absorbieren sollten, während die experimentell gefundenen Werte für 40b 5,89 unf für 40a 6,20 ppm betragen. Im ^{13}C-NMR.-Spektrum absorbiert C(4) des (E)-Isomeren bei 166,4, dasjenige des (Z)-Isomeren bei 165,4 ppm, C(2'), welches den elektronegativen Sauerstoff als Substituenten trägt, absorbiert bei 144,1 bzw. 146,5 und C(1') bei 110,1 bzw. 111,0 ppm. C(2) erscheint bei 107,6 bzw. 106,9 ppm, d,h. in einem Bereich, der typisch für C(2) von Oxazolinen ist [6], C(5) bei 80,7 bzw.

Tabelle 3. Spektrale Daten von 5-Vinyl-3-oxazolinen und dem Pyrrolin 35

Verbindung	UV.(EtOH) λ_{max} (nm) (log ϵ)	IR.(CCl_4) (cm^{-1})	^{1}H-NMR.(100MHz)[a] aromat. H
 35	247 (4,26)	2820, 2720 (CHO) 1725 (HC=O) 1625 (C=N) 1580 (Phenyl) 1450 (δ as CH_3) 1381, 1363 ($C(CH_3)_2$)	8,1-7,75;m (2H) 7,6-7,3;m (3H)
 36	243 (4,07)	1645, 1632 (C=N,C=C) 1580, 1498 (Phenyl) 1450 (δ as CH_3) 1378, 1362 ($C(CH_3)_2$)	7,85-7,5;m (2H) 7,5-7,1;m (3H)
 38a,b	242 (3,94)	1632 (C=N) 1580, 1500 (Phenyl) 1450 (δ as CH_3) 1380, 1364 ($C(CH_3)_2$)	7,75-7,4;m (2H) 7,4-7,0;m (3H)

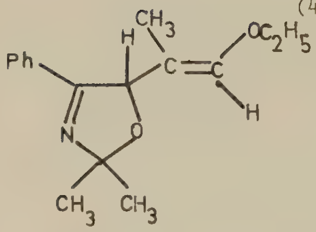
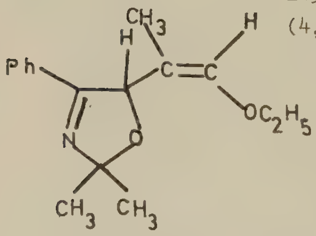
a) s. Fußnote a) in Tab. 1.

b) Methylgruppen an C(5) des Δ^1-Pyrrolins.

c) 2H-C(3) und H-C(4) des Δ^1-Pyrrolins.

d) H-C(1'), C(2') und C(5).

CH_3-C(2)	H-C(1') und C(2')		
1,64und 1,28;2s[b)] ($2CH_3$)			3,75-2,85;m (3H) [c)] 9,81;d J=2 (C<u>H</u>O)
1,52 und 1,48;2s ($2CH_3$)	6,05-5,05;m [d)] (4H)		
1,41;s ($2CH_3$ in (Z)-<u>38</u>) 1,37;s ($2CH_3$ in (E)-<u>38</u>)	5,85-5,05;m [d)] (3H) 1,81;dxd J(3',2')=7 J(3',1')=1 (CH_3 in (Z)-<u>38</u>)	1,62;d J(3',2')=6 (CH_3 in (E)-<u>38</u>)	

Verbindung	UV.(EtOH) λ_{max} (nm) (log ϵ)	IR.(CCl_4) (cm^{-1})	^{1}H-NMR.(100MHz)[a) aromat. H
 **40a**	242 (4,08)	1685 (C=C) 1632 (C=N) 1582 (Phenyl) 1499 1451 (δ as CH_3) 1388 ($C(CH_3)_2$) 1380	7,95-7,65;m (2H) 7,5-7,15;m (3H)
 **40b**	243 (4,15)	1682 (C=C) 1634 (C=N) 1580 (Phenyl) 1500 1451 (δ as CH_3) 1381 1378 ($C(CH_3)_2$) 1362	7,95-7,6;m (2H) 7,4-7,1;m (3H)

a) s. Fußnote in Tab. 1.

C-C(2)	H-C(5) und H-C(2')	CH_3-C(1')	H der Äthoxygruppe
1,54 und und 1,41; 2s (2 CH_3)	6,20;m (H-C(2')) 5,33;s (H-C(5))	1,41;br. s (CH_3-C(2) und C(1'))	3,86;qa J=7 (CH_2) 1,28;t J=7 (CH_3)
1,55 und 1,44; 2s (2 CH_3)	5,89;m (H-C(2')) 6,12;s (H-C(5))	1,33;d J=2 (CH_3)	3,87;qa J=7 (CH_2) 1,36;t J=7 (CH_3)

87,4 ppm und das Methyl-C-Atom an C-(1') bei 12,8 bzw. 9,0 ppm. Die (E)-Konfiguration des Isomeren mit der kürzeren gas-chromatographischen Retentionszeit ergibt sich aus der C,H-Kopplungskonstanten zwischen C(5) und H-C(2'), die 4,3 beträgt; im (Z)-konfigurierten Isomeren 40b (längere gas-chromatographische Retentionszeit) beträgt die entsprechende Kopplung 7,3. Für die ^3J-Kopplung zwischen dem Methyl-C-Atom an C(1') und H-C(2') findet man 4,3 (vgl. [59]). In den Massenspektren der beiden isomeren Oxazoline 40 treten neben dem Molekularionenpik (M^+, m/e 259) als intensive Fragmentionenpike M^+-CH_3 (m/e 244), M^+-EtOCHCCH_3 (m/e 174), d.h. Abspaltung der Seitenkette am C(5), M^+-C_6H_5CN (m/e 156) und die Azirintypischen Fragmente auf.

Schema 19

Cycloadditionen von Benzonitril-methylid 2a an α,β-ungesättigte Aldehyde

α,β-ungesättigter Aldehyd	% C,C-Addition a)	% C,O-Addition a)	C=C/C=O b)
CH_2=CH-CHO (34)	39	46	0,92
CH_3-CH=CH-CHO (37)	-	84	$< 6 \times 10^{-3}$ c)
EtO-CH=C(CH_3)CHO (39)	-	93	$< 6 \times 10^{-3}$ c)

a) Ausbeute an isoliertem Material.

b) Das Produktverhältnis wurde gas-chromatographisch ermittelt.

c) Zur Berechnung des Verhältnisses C=C/C=O wurden 0,5 % (gas-chromatographische Fehlergrenze an C=C-Additionsprodukt angenommen).

Ein Vergleich der α,β-ungesättigten Aldehyde bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber dem Benzonitril-methylid 2a zeigt, daß die Aldehydgruppe und die durch eine Aldehydfunktion aktivierte

C,C-Doppelbindung bezüglich ihrer Reaktivität vergleichbar sind (vgl. Schema 19). Schon die Einführung einer Methylgruppe desaktiviert die C,C-Doppelbindung , sowohl durch Erhöhung der Elektronendichte durch den +I-Effekt, als auch, und dies ist wahrscheinlich der dominierende Faktor, durch den sterischen Effekt der Methylgruppe, welche die Annäherung des 1,3-Dipols erschwert. Im Falle des Crotonaldehyds (37) konnte auch gaschromatographisch kein Additionsprodukt an die C,C-Doppelbindung gefunden werden (Nachweisbarkeitsgrenze 0,5 %). Erwartungsgemäß wird auch im Falle der Verbindung 39 kein C,C-Addukt nachgewiesen, da hier die C,C-Doppelbindung eine elektronenreiche Vinyläthergruppierung darstellt, an der die Additionen von Nitrilyliden nur unter besonderen Bedingungen (z.B. Aktivierung durch Elektronenakzeptoren, "push-pull-Olefine", vgl. [11]) möglich sind. Die Resultate zeigen, daß schon kleine Änderungen im Substitutionsmuster der α,β-ungesättigten Aldehyde einen deutlichen Einfluß auf die Periselektivität der 1,3-dipolaren Cycloaddition haben.

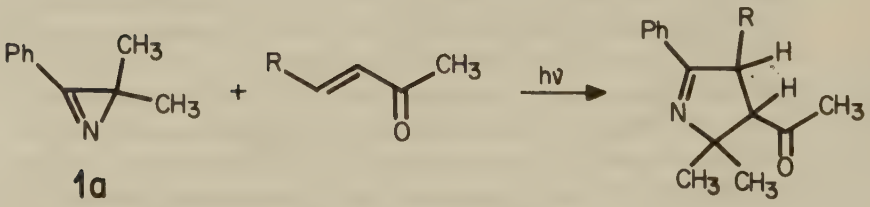
3.3 Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Gegenwart α,β-ungesättigter Ketone

Beim Übergang von α,β-ungesättigten Aldehyden zu α,β-ungesättigten Ketonen als Dipolarophil wurde erwartet, daß die Addition des Benzonitril-isopropylids (2a) an die C,C-Doppelbindung im Vergleich zur Addition an die C,O-Doppelbindung aus sterischen und elektronischen Gründen begünstigt wird.

Die Bestrahlung einer $1,25 \times 10^{-2}$ M benzolischen Lösung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Gegenwart von Methylvinylketon (41) lieferte in 73 % Ausbeute 4-Acetyl-5,5-dimethyl-2-phenyl-Δ^1-pyrrolin (42, Schema 20). Die gaschromatographisch bestimmte Aus-

beute betrug 91 %. Die Addition des 1,3-Dipols erfolgte somit an die C,C-Doppelbindung mit der erwarteten Regiospezifität (vgl. [13,33]). Ein Additionsprodukt an die C,O-Doppelbindung war nicht nachzuweisen. Die Struktur von 42 wurde durch die spektralen Daten und die Elementaranalysen gesichert (vgl. Tab. 4 und exper. Teil).

Schema 20



1a

41: R=H
43: R=Ph

42: R=H
44: R=Ph

Die Photolyse einer $2{,}5 \times 10^{-2}$ M Lösung von 1a in Gegenwart einer äquimolaren Menge (E)-Benzalaceton (43) 9) während 4,5 Std. ergab in 3 % Ausbeute 4-Acetyl-5,5-dimethyl-2,3-diphenyl-Δ^1-pyrrolin (44) neben 54 % 1a und 61 % Benzalaceton, das als (E),(Z)-Gemisch zurückisoliert wurde. Die Ausbeute an 44 ließ sich auch

9) Die Konfiguration des Benzalacetons (Fluka) ergibt sich aus der vicinalen H,H-Kopplungskonstanten der Olefinprotonen von 16 (vgl. [60]).

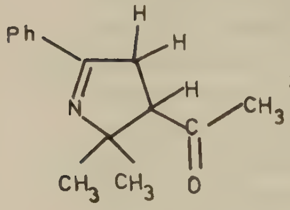
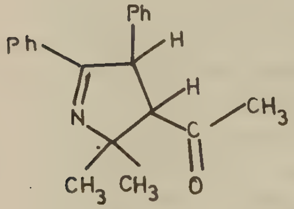
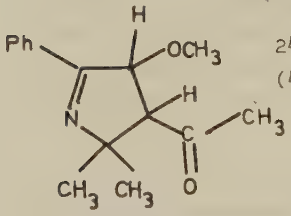
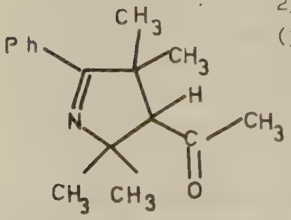
durch verschiedene Änderungen der Reaktionsbedingungen nicht steigern (vgl. exper. Teil). Das eingestrahlte Licht wird in diesem Falle offenbar hauptsächlich vom Benzalaceton absorbiert, das die (E)/(Z)-Isomerisierung eingeht (vgl. [61]). Auch durch die Verwendung von (Z)-Benzalaceton als Dipolarophil ließ sich die Ausbeute an Pyrrolin 44 nicht steigern; in diesem Falle findet eine photochemische (Z)/(E)-Isomerisierung bis zum photostationären Gleichgewicht statt (vgl. exper. Teil). Die Struktur von 44 wurde anhand der spektralen Daten und der Elementaranalysen hergeleitet (vgl. Tab. 4). Ob die Protonen an C(3) und C(4) cis- oder trans-ständig zueinander sind, konnte nicht eindeutig festgelegt werden: Die H,H-Kopplungskonstante J(3,4) von 9 weist eher auf das Vorliegen der cis-Konfiguration hin (vgl. [9]). Für die trans-Konfiguration von 44 sprechen jedoch die Versuche zur basenkatalysierten cis/trans-Isomerisierung, die in Analogie zu den Isomerisierungen in anderen Δ^1-Pyrrolinen ausgeführt wurden (vgl.[37]). Diese brachten keine Hinweise für das Auftreten eines zweiten Stereoisomeren; es erscheint deshalb vernünftig, für 44 die thermodynamisch stabilere trans-Konfiguration anzunehmen. Daß bei der Bestrahlung von 1a mit (Z)-Benzalaceton das gleiche Δ^1-Pyrrolin 44 erhalten wurde, kann mit der raschen (E)/(Z)-Isomerisierung von Benzalaceton beim Bestrahlen und der rascheren Addition des Benzonitril-isopropylids (2a) an das (E)-Isomere erklärt werden. [10)]

Die Photolyse einer 5×10^{-2} M benzolischen Lösung von 1a in Gegenwart von (E)-4-Methoxybutenon (45) [11)] führte zu einem komplexen

10) Bei der Cycloaddition von Benzonitril-benzylid (2b) erweist sich Fumarodinitril im Vergleich zu Maleodinitril 82 mal, Fumarsäurediäthylester im Vergleich zu Maleinsäure-diäthylester 42mal reaktiver. Für diese Unterschiede werden sterische Gründe verantwortlich gemacht [9,15].

11) Die Konfiguration des 4-Methoxybutenons ergibt sich aus der vicinalen H,H-Kopplungskonstanten der Olefinprotonen (vgl.[60]).

Tabelle 4. Spektrale Daten der 4-Acetyl-Δ^1-pyrroline

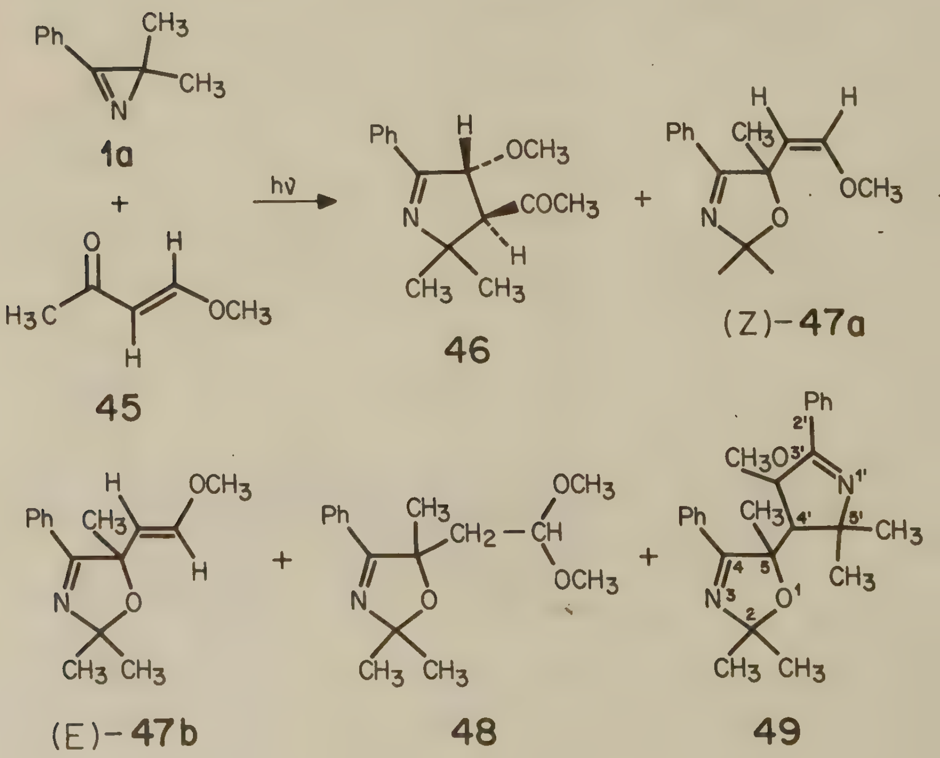
Verbindung	UV.(EtOH) λ max(nm) (log ϵ)	IR.(CCl_4) (cm^{-1})	^{1}H-NMR.(100MHz)[a] aromat. H
 **42**	242 (4,16)	1718 (C=O) 1630 (C=N) 1581 (Phenyl) 1452 (δas CH_3) 1388 ($C(CH_3)_2$) 1370	7,9-7,6;m (2H) 7,55-7,1;m (3H)
 **44**	242 (4,13)	1712 (C=O) 1630 (C=N) 1620 1580 (Phenyl) 1500 1450 (δas CH_3) 1386 ($C(CH_3)_2$) 1368	7,6-6,8;m (10H)
 **46**	243 (4,10)	1712 (C=O) 1630 (C=N) 1450 (δas CH_3) 1382 1368 ($C(CH_3)_2$) 1357	8,0-7,65;m (2H) 7,55-7,15;m (3H)
 **52**	235 (3,89)	1709 (C=O) 1625 (C=N) 1610 1580 (Phenyl) 1450 (δas CH_3) 1382 1370 ($C(CH_3)_2$) 1362	7,85-7,45;m (2H) 7,45-6,95;m (3H)

a) s. Fußnote a) in Tab. 1.

H-C(3) und C(4)	CH_3-C(5)	Acetylgruppe an C(4)	
3,7-2,7;m 2H-C(3) und H-C(4)	1,61;s (CH_3) 1,05;s (CH_3)	2,17;s (CH_3)	
5,05;d,J=9 H-C(3) 3,04;d,J=9 H-C(4)	1,68;s (CH_3) 1,07;s (CH_3)	2,08;s (CH_3)	
5,39;d,J=6 H-C(3) 3,06;d,J=6 H-C(4)	1,63;s (CH_3) 1,01;s (CH_3)	2,28;s (CH_3)	3,28;s (OCH_3)
2,89;s H-C(4)	1,42, 1,31 und 1,18;3s Intensitätsverhältnis 1:2:1, 2 CH_3-C(3) und 2 CH_3-C(5)	2,12;s (CH_3)	

Produktgemisch. Nach üblicher Aufarbeitung wurden folgende Produkte isoliert: 4-Acetyl-5,5-dimethyl-3-methoxy-2-phenyl-Δ^1-pyrrolin (46) in 14 %, (E)- und (Z)-2,2,5-Trimethyl-5-(2'-methoxyvinyl)-4-phenyl-3-oxazolin (47a und 47b) in 13 bzw. 14 %, 5-(2'-Dimethoxyäthyl)-2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (48) in 7 % und 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-5-(5',5'-dimethyl-3'-methoxy-2'-phenyl-Δ^1-pyrrolin-4'-yl)-3-oxazolin (49) in 7 % Ausbeute. Die Strukturen dieser Verbindungen wurden durch die spektralen und die Elementaranalysen gesichert (vgl. Tab. 4 und Tab. 5). Die Struktur eines weiteren, in 14 % Ausbeute erhaltenen Produktes konnte nicht aufgeklärt werden.

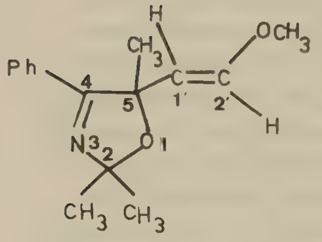
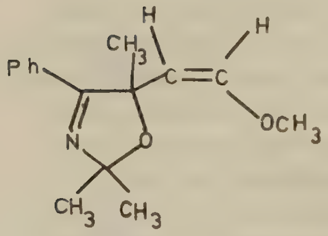
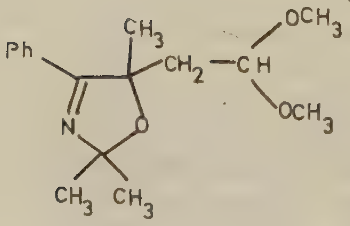
Schema 21



Im UV.-Spektrum (Äthanol) absorbieren 46-49 bei 241-247 nm ($\log\epsilon$ = 4,0-4,20); im IR.-Spektrum (CCl_4) wird die ν(C=N)-Bande bei 1628-1630 cm^{-1} beobachtet. In den Massenspektren der Verbindungen 46-49 treten neben den Molekularionenpiken (M^+) als intensive Fragmentionenpike m/e 145 ($C_6H_5CNC(CH_3)_2{}^+$), 104 ($C_6H_5CNH^+$) und 77 ($C_6H_5{}^+$) auf. Im Pyrrolin 46 treten als weitere Fragmentionenpike M^+-$COCH_3$ (m/e 202) und M^+-$C_6H_5CNC(CH_3)_2H$ (m/e 99) auf. Die Oxazoline 47-49 weisen einen Fragmentionenpik bei m/e 188 ($C_{12}H_{14}NO_2{}^+$) auf, der in der Intensität stark variiert und der dem in 5-Stellung methylierten Oxazolingerüst zugeordnet werden kann. Im 4-Acetyl-5,5-dimethyl-3-methoxy-2-phenyl-Δ^1-pyrrolin (46) zeigen die Protonen an C(3) und C(4) eine vicinale Kopplung von 6 Hz. Die Größe dieser Kopplungskonstanten spricht für das Vorliegen der trans-Konfiguration (vgl. [9,58]). Die in der Seitenkette isomeren (E)- und (Z)-Oxazoline 47a und 47b wurden durch die vicinale Kopplung der Olefinprotonen unterschieden (vgl.[62]). Diese beträgt im (E)-Isomeren 47b 12 und im (Z)-Isomeren 47a 6 Hz. 5-(2',2'-Dimethoxyäthyl)-2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (48) ist ein Folgeprodukt der isomeren Oxazoline 47, das entweder photochemisch oder bei der Aufarbeitung durch Anlagerung von Methanol entstanden sein muß. Die Methylenprotonen an C(1') und das Methinproton an C(2') bilden im ^{1}H-NMR.-Spektrum ein ABX-System; bei 2,04 ppm erscheint der AB-Teil und bei 4,52 ppm absorbiert H-C(2') als t-artiges Signal mit einer Kopplung von 6 Hz als X-Teil.

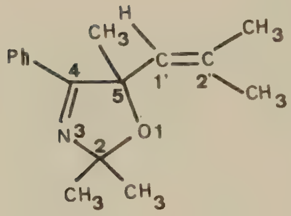
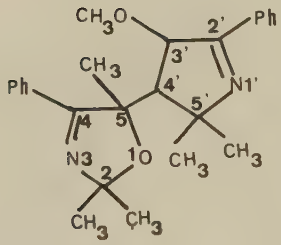
2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-5-(5',5'-dimethyl-3'-methoxy-2'-phenyl-Δ^1-pyrrolin-4'-yl)-3-oxazolin (49) entsteht durch Addition von je einem Benzonitril-isopropylid (2a) an die C,C- und an die C,O-Doppelbindung des (E)-4-Methoxy-butenons (45). Die Konfiguration im Pyrrolinteil ergibt sich aus dem ^{1}H-NMR.-Spektrum: die Protonen an C(3') und C(4') erscheinen bei 5,14 und 2,70 ppm jeweils als d, mit einer vicinalen Kopplungskonstanten von 8 Hz. Dieser Wert spricht für ein cis-konfiguriertes Pyrrolin (vgl. [63]). Die Addition von 2a an die C,C-Doppelbindung erfolgt mit der gleichen Regiospezifität, wie bei den durch Elektronenakzeptoren aktivierten Enoläthern ("push-pull-Olefine")[11].

Tabelle 5. Spektrale Daten der 3-Oxazoline 47-49 und 51

Verbindung	UV.(EtOH) λmax (nm) (log. ϵ)	IR.(CCl_4) (cm^{-1})	^{1}H-NMR.(100MHz)[a] aromat. H
 **47a**	242 (4,02)	1650 (C=C) 1628 (C=N) 1579 (Phenyl) 1498 1450 (δas CH_3) 1378 ($C(CH_3)_2$) 1362	8,0-7,6;m (2H) 7,4-7,1;m (3H)
 **47b**	247 (4,13)	1665 (C=C) 1630 (C=N) 1578 (Phenyl) 1499 1450 (δas CH_3) 1375 ($C(CH_3)_2$) 1360	8,2-7,6;m (2H) 7,6-7,0;m (3H)
 **48**	241 (4,07)	1630 (C=N) 1580 (Phenyl) 1500 1450 (δas CH_3) 1379 1372 ($C(CH_3)_2$) 1363	7,9-7,6;m (2H) 7,5-7,0;m (3H)

a) s. Fußnote a) in Tab. 1.

CH_3-C(2) und C(5)	H-C(1')	H-C(2')	CH_3 der Methoxygruppe
1,58 und 1,48; 2s Intensitätsverhält-nis 1:2 (3 CH_3)	5,96;d J=12 (1H)	6,55;d J=12 (1H)	3,49;s (3H)
1,59 und 1,44;2s Intensitätsverhält-nis 1:2 (3 CH_3)	4,45;d J=6 (1H)	5,76;d J=6 (1H)	3,45;s (3H)
1,48, 1,43 und 1,41;3s (3 CH_3)	2,04;AB-Teil eines ABX-Systems (2H)	4,52;t-artig J=6, X-Teil eines ABX-Systems (1H)	3,20 und 2,98;2s (2 CH_3)

Verbindung	UV.(EtOH) λ max (nm)	IR.(CCl_4) (cm^{-1})	^{1}H-NMR.(100MHz)[a)] aromat. H
 51	242 (4,0)	1629 (C=N) 1580 (Phenyl) 1500 1450 (δ as CH_3) 1378 ($C(CH_3)_2$) 1363	7,95-7,7;m (2H) 7,5-7,1;m (3H)
 49	243 (4,20)	1630 (C=N) 1620 1580 (Phenyl) 1500 1388 1380 ($C(CH_3)_2$) 1372 1363	8,0-7,7;m (4H) 7,45-7,15;m (6H)

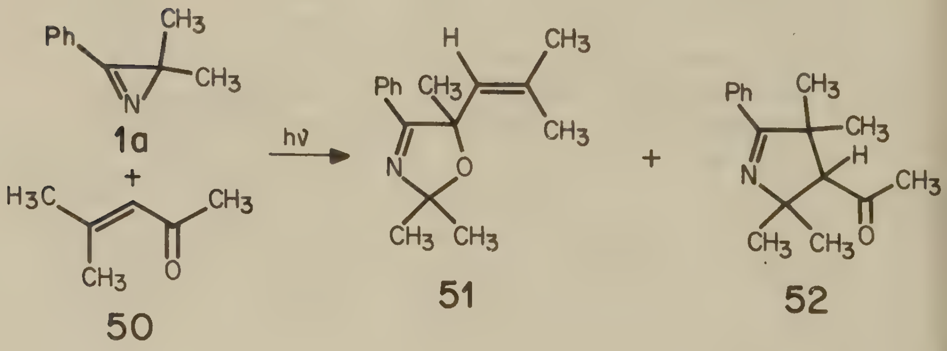
a) s. Fußnote a) in Tab. 1.

CH_3-C(2),C(5) und C(2')	H-C(1')
1,76, 1,74 und 1,50; 3s Intensitätsverhältnis 1:1:2 (4 CH_3) 1,64;d,J=1 (CH_3-C(2'))	5,49;schmales m (1H)

CH_3-C(2),C(5) und C(5')	OCH_3	H-C(3')	H-C(4')
1,87, 1,58, 1,52 und 1,30; 4s, Intensitätsverhältnis 1:2:1:1 (5 CH_3)	2,24;s (3H)	5,14;d J=8 (1H)	2,70;d J=8 (1H)

Bei der Bestrahlung von 1a in Gegenwart von Mesityloxid (50) in benzolischer Lösung wurde das Auftreten von zwei Produkten, 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-5-(2-methyl-propenyl)-3-oxazolin (51) und 4-Acetyl-3,3,5,5-tetramethyl-2-phenyl-Δ^1-pyrrolin (52) in gas-chromatographisch bestimmtem Ausbeuten von 45 bzw. 8 % beobachtet (Schema 22). Die präparativ erhaltenen Ausbeuten betrugen 30 bzw. 3 %. Die spektralen Daten von 51 und 52 finden sich in den Tabellen 4 und 5. Das Oxazolin 51 weist im Massenspektrum als intensivsten

Schema 22



Pik M^+-15 auf. Neben dem für die Oxazolinstruktur charakteristischen Fragmentionenpik m/e 188 und den aus dem Azirinteil stammenden Piken, tritt als Basispik m/e 125 auf, was der Abspaltung von Benzonitril und einer Methylgruppe aus dem Molekularion entspricht. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum erscheint H-C(1') als schmales m, eine der Methylgruppen an C(2'), die beiden Methylgruppen an C(2) und diejenigen an C(5) erscheinen jeweils als s bei 1,76, 1,74 und 1,50 ppm (Intensitätsverhältnis 1:1:2), die zweite

CH_3-Gruppe an C(2') absorbiert bei 1,64 ppm als d, mit einer allylischen Kopplung $^4J=1$ zu H-C(1'). Im Pyrrolin 52 erscheint im ^{1}H-NMR.-Spektrum das Methinproton an C(4) wie erwartet bei 2,89 ppm als s (vgl. 42). Im Massenspektrum findet man neben dem relativ schwachen Molekularionenpik (M^+, m/e 243) als wichtige Fragmentionenpike m/e 228 (M^+-CH_3), 200 (M^+-COCH_3), 125 ($M^+-C_6H_5CN-CH_3$), 97 ($M^+-(CH_3)_2CCHCOCH_2$), sowie die üblichen, aus dem Azirinteil stammenden Pike. Basispik ist m/e 43 (CH_3CO^+).

Während das Reaktionsverhalten der untersuchten cyclischen α,β-ungesättigten Ketone (siehe Kapitel 3.1) sehr einheitlich ist, indem sich Benzonitril-isopropylid (2a) nur an die C,C-Doppelbindung addiert, zeigen die voranstehenden Versuche, daß das Reaktionsverhalten der offenkettigen α,β-ungesättigten Ketone stark von Substituenteneinflüssen abhängig ist. Dabei kann die Addition des 1,3-Dipols bevorzugt an die C,C- oder an die C,O-Doppelbindung eintreten. In den Schemata 23 und 24 ist die beobachtete Periselektivität der 1,3-dipolaren Additionen verschiedener Benzonitril-methylide an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen zusammengefaßt.[12] Vereinfachend gilt, daß die C,O- und C,C-Doppelbindung in α,β-ungesättigten Aldehyden etwa gleich gut reagieren, während bei den Ketonen die C,O-Doppelbindung deutlich schlechter reagiert. So erfolgt z.B. die Addition des 1,3-Dipols 2a beim Acrolein (34) in etwa gleichem Ausmaß an die C,C- und C,O-Doppelbindung (Schema 16). Andererseits wird beim Methylvinylketon (41) nur die Addition an die C,C-Doppelbindung beobachtet. Die Beispiele in Schema 23 lassen deutlich erkennen, wie durch Einführen von Elektronenakzeptoren und -donatoren,

12) Die Ergebnisse der Umsetzungen der 3-Phenyl-2H-azirine mit den phosphorhaltigen Dipolarophilen sind der Dissertation von N.Gakis [64] entnommen.

Schema 23

Cycloadditionen von Benzonitril-isopropylid (2a) an offenkettige α,β-ungesättigte Ketone

α,β-ungesättigte Carbonylverbindung	% C,C[a]	% C,O[a]	Verhältnis C=C/C=O
$CH_2{=}CH{-}C({=}O){-}CH_3$ (41)	73 (91)	0,5	182[b]
$Ph{-}CH{=}CH{-}C({=}O){-}CH_3$ (43)	3		
$(EtO)_2P({=}O){-}CH{=}CH{-}C({=}O){-}CH_3$ (53)	41[c]	31	1,31
$Ph_3\overset{\oplus}{P}{-}CH{=}CH{-}C({=}O){-}CH_3\ Br^{\ominus}$ (54)		59	
$CH_3{-}CH{=}CH{-}C({=}O){-}CH_3$ (45)	21[d]	34[d]	0,62
$(CH_3)_2C{=}CH{-}C({=}O){-}CH_3$ (50)	3 (8)	30 (45)	0,18[b]
$(CH_3)_2C{=}CH{-}C({=}O){-}P({=}O)(OCH_3)_2$ (55)		80	
$(EtO)_2P({=}O){-}CH{=}CH{-}C({=}O){-}OEt$ (56)	81		
$(EtO)_2P({=}O){-}CH_2{-}CH{=}CH{-}C({=}O){-}OEt$ (57)	73		

a) Ausbeute an isoliertem Material, in Klammern gas-chromatographisch bestimmte Ausbeute.

b) Das Verhältnis wurde gas-chromatographisch bestimmt.

c) Gemisch aus cis- uns trans-Isomeren.

d) Das Produkt der Addition von 2a an die C,C- und C,O-Doppelbindung (49) wurde als C,C-Addukt gezählt, da eine Addition von 2a an die elektronenreiche C,C-Doppelbindung von 47 nicht erfolgen sollte.

Schema 24

Cycloadditionen von Benzonitril-benzylid (2b) an offenkettige α,β-ungesättigte Ketone

α,β-ungesättigte Carbonylverbindung	% C,C[a]	% C,O[a]
$(EtO)_2P(O)-CH=CH-C(O)-CH_3$ (53)	37[b]	
$Ph_3P^{\oplus}-CH=CH-C(O)-CH_3$ $Br^{\ominus}$ (54)	17[c]	
$(CH_3)_2C=CH-C(O)-P(O)(OCH_3)_2$ (55)		57[b]
$(EtO)_2P(O)-CH=CH-C(O)-OEt$ (56)	90[b]	
$(EtO)_2P(O)-CH_2-CH=CH-C(O)-OEt$ (57)	51[b]	

Cycloaddition mit Benzonitril-äthylid (2c)

$(CH_3)_2C=CH-C(O)-P(O)(OCH_3)_2$ (55)		57[b]

a) Ausbeute an isoliertem Material.

b) Gemisch aus cis- und trans-Isomerem.

c) Ausbeute an 2,5-Diphenyl-3-acetyl-pyrrol.

die beiden potentiellen dipolarophilen Stellen der Enone (C,C- bzw. C,O-Doppelbindung) für eine Cycloaddition aktiviert bzw. desaktiviert werden können. Elektronendonatoren an der C,C-Doppelbindung können die Addition von 2a an diese erschweren oder sogar ganz unterdrücken. Dieser Effekt wird z.B. beim Übergang von Methylvinylketon (41) zu Methoxybutenon (45) und zu Mesityloxid (50) deutlich: Während in 41 nur C,C-Addition beobachtet wird, erfolgt bei letzterem die Addition an die C,C- und C,O-Doppelbindung. Eine weitere Aktivierung der Ketogruppe,z.B. durch die Phosphonatgruppe, erlaubt im Falle von Dimethyl-(3-methyl-2-butenoyl)-phosphonat (55) schließlich nur noch die Bildung des C,O-Adduktes. Die Abweichung von diesem allgemeinen Reaktionsverhalten ist durch sterische Effekte erklärbar: So wird z.B. im Falle von Diäthyl-((E)-2-acetyl-vinyl)-phosphonat (53), bei dem aufgrund elektronischer Faktoren C,C-Addukte erwartet würden, nur die Bildung von Oxazolinen, d.h. Addition an die C,O-Doppelbindung gefunden.

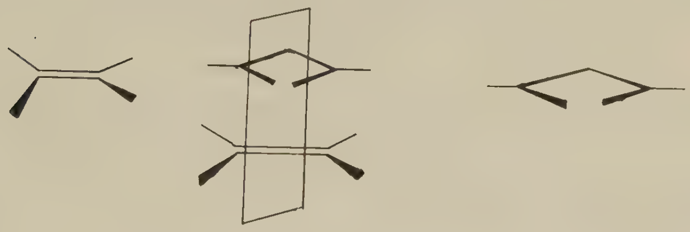
Bei der Photolyse von 2,3-Diphenyl-2H-azirin (1b) und 2-Methyl-3-phenyl-2H-azirin (1c) sind gegenüber dem 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) Unterschiede, bezüglich der Reaktivität der entsprechenden Nitrilylide, festzustellen.[13] Diese Unterschiede im Reaktionsverhalten lassen sich mit Hilfe einer Betrachtung der Grenzorbitalwechselwirkungen verstehen; gleiches gilt für die Reaktionsabstufungen der substituierten Olefine, wie im folgenden gezeigt werden soll. Obwohl dabei wichtige Faktoren, wie z.B. sterische Wechselwirkungen oder Lösungsmitteleffekte nicht berücksichtigt werden, liefert diese ursprünglich von Fukui entwickelte Betrachtungsweise eine gute Übereinstimmung von Voraussage und Experiment.

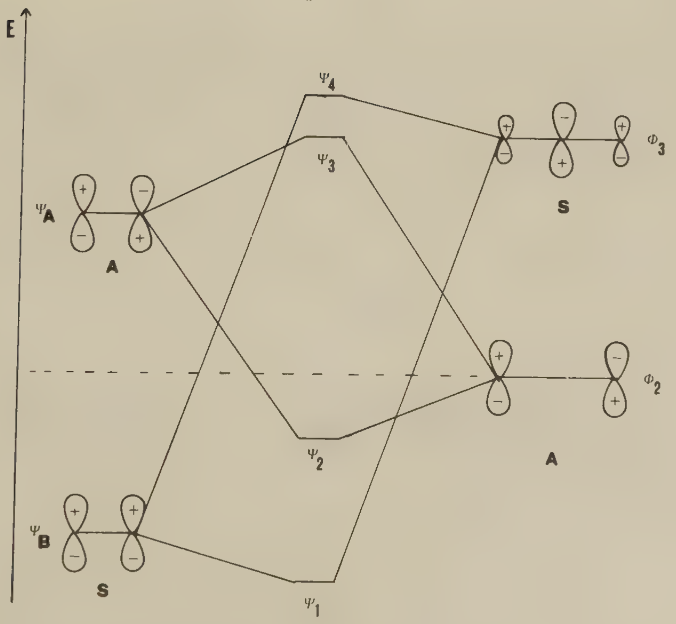
13) Dabei zeigt sich beim Übergang von 2a zu 2b eine Begünstigung der C,C-Addition.

4. Diskussion

In einem kürzlich vorgeschlagenen Modell für Substituenteneffekte bei Cycloadditionen [65,66] bilden die Abstände zwischen den obersten besetzten π-Molekülorbitalen (HOMO) und den niedrigsten unbesetzten Molekülorbitalen (LUMO) des jeweiligen Reaktionspartners ein Maß für die Reaktivität des Systems (vgl. [67]). Der an 1,3-dipolaren Cycloadditionen beteiligte 1,3-Dipol ist ein 4π-Allylsystem [68] und damit isoelektronisch zum Allylanion. Schema 25 zeigt das Korrelationsdiagramm für die 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen Allylanion und Olefin.

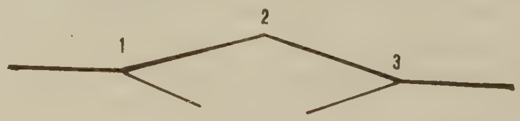
Schema 25



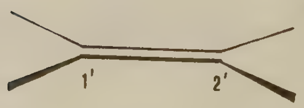


Es wird angenommen, daß sich im aktivierten Komplex der Cycloaddition 1,3-Dipol und Dipolarophil in zwei paralellen Ebenen befinden. Dieser Komplex hat eine Symmetrieebene ; in bezug auf diese können HOMO's und LUMO's als symmetrisch oder antisymmetrisch bezeichnet werden. Eine Wechselwirkung kann zwischen Orbitalen gleicher Symmetrie auftreten, was für beide HOMO-LUMO-Paare erfüllt ist [66]. Eine hohe Reaktivität wird nun für einen kleinen HOMO-LUMO-Abstand vorhergesagt. Im vorliegenden Fall ist der $HOMO_{Allyl}$-$LUMO_{Olefin}$-Abstand kleiner als der $HOMO_{Olefin}$-$LUMO_{Allyl}$-Abstand (vgl.[35]). Dementsprechend würde man erwarten, daß elektronenarme Olefine, wie z.B. Tetracyanoäthylen oder Azodicarbonsäuredimethylester, bei denen ψ_A und ψ_B gegenüber nichtaktivierten Olefinen abgesenkt werden, sehr reaktive Cycloadditionspartner darstellen, während elektronenreiche Olefine geringe Reaktivität gegenüber dem Allylanion zeigen sollten. Zu 1,3-Dipolen gelangt man ausgehend vom Allylanion z.B. durch Austausch von C-Atomen gegen Stickstoffatome [27]. Dipole dieser Art sind unter anderem Diazomethane und Nitrilylide. Wie kinetische Daten 1,3-dipolrer Cycloadditionen zeigen, erhöht sich für diese Dipole die Reaktivität mit Anzahl und Stärke der elektronenziehenden Gruppen im Olefin.

Für die 1,3-dipolare Cycloaddition eines Allylanions ergibt sich aus der HMO-Störungstheorie 2.Ordnung [69,70] für die Energieänderung bei der Bindungsbildung zwischen den Zentren 1 und 3 des 1,3-Dipols (A) und den Atomen 1' und 2' des Olefins (O)[14]:



(A)



(O)

14) In den Indices stehen Ho für HOMO und Lu für LUMO.

$$E = \frac{(C_{Ho1'}C_{Lu1'} + C_{Ho2'}C_{Lu3'})^2}{E_{OHo} - E_{ALu}} + \frac{(C_{Ho1}C_{Lu1''} + C_{Ho3}C_{Lu2'})^2}{E_{AHo} - E_{OLu}} \quad (1)$$

Vereinfachend wird nun angenommen, daß die im Zähler stehenden Eigenvektoren von HOMO's und LUMO's unabhängig vom betrachteten 1,3-Dipol und Olefin sind, d.h. der Zähler wird als konstant angesehen. Dies trifft für den Beitrag eines 1,3-Dipols zu, wenn man seine Reaktivität gegenüber einer Vielzahl von Olefinen untersucht. Auch der Anteil des Olefins sollte in erster Näherung konstant bleiben, solange man unter dem HOMO das π-MO versteht, das weitgehend in der reagierenden Doppelbindung lokalisiert ist. Unter diesen Annahmen ist der Ausdruck für E nur noch eine Funktion der Orbitalenergiedifferenzen:

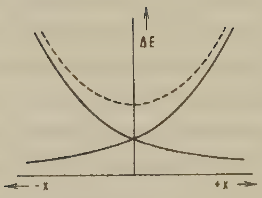
$$E = A^2 \; \frac{1}{E_{OHo} - E_{ALu}} + \frac{1}{E_{AHo} - E_{OLu}} \qquad (2)$$

Der Fall, daß $E_{OHo} - E_{ALu} = E_{AHo} - E_{OLu} = D$ sei näher diskutiert. Ein Substituent, der in O eingeführt wird, kann D vergrößern oder verkleinern. Nimmt man für HOMO und LUMO die gleiche Verschiebung der Orbitalenergien durch einen Substituenten an (dies trifft bei Anwendung einer Störungsrechnung 1.Ordnung zu) und bezeichnet eine Anhebung der Orbitalenergien des Olefins mit -x, eine Absenkung mit +x, dann gilt:

$$\Delta E = A^2 \; \frac{1}{D + x} + \frac{1}{D - x} \qquad (3)$$

Schema 26 zeigt den Verlauf dieser Funktion, wobei die gestrichelte Kurve der Überlagerung der ausgezogenen Äste entspricht, die den Verlauf von 1/D+x bzw. 1/D-x getrennt wiedergeben [71].

Schema 26

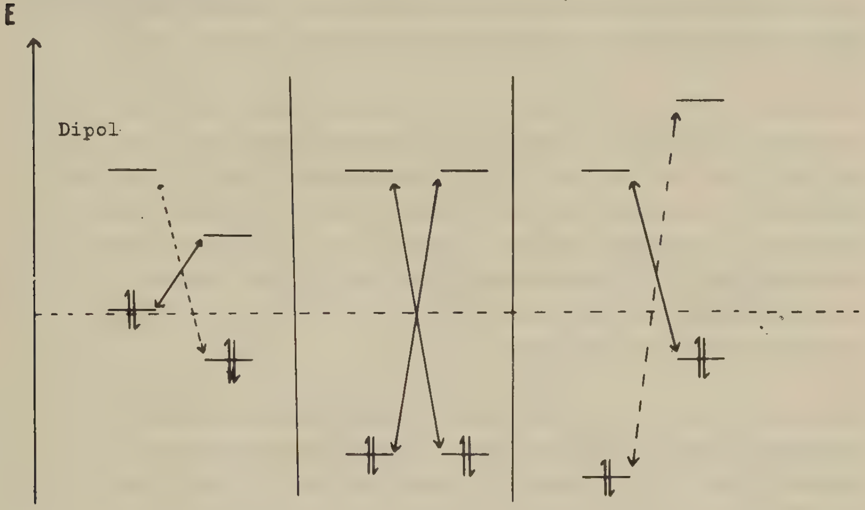


Nach Sustmann lassen sich nun, je nach der relativen Anordnung der Grenzorbitale, für den Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit drei Fälle unterscheiden [34,35,65,66] (Schema 27). Wir bezeichnen diese drei Typen als HOMO-kontrolliert (die Wechselwirkung des HOMO des Dipols mit dem LUMO des Dipolarophils ist am größten), HOMO,LUMO-kontrolliert (beide Grenzorbitalwechselwirkungen sind gleich groß) und LUMO-kontrolliert (die Wechselwirkung des LUMO des Dipols mit dem HOMO des des Dipolarophils ist am größten). In Sustmann's Klassifizierung sind dies die Typen I, II und III.

Qualitativ folgt aus diesem Schema, daß Substituenten, die die HOMO-Energie des Dipols heraufsetzen HOMO-kontrollierte Reaktionen beschleunigen und LUMO-kontrollierte Reaktionen verlangsamen. Andererseits sollten Substituenten, die die LUMO-

Schema 27

Systematisierung der 1,3-dipolaren Cycloadditionen (Sustmann-Klassifizierung)



I	II	III
$>C=C-\overset{\ominus}{C}<$		
$-C\equiv\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{C}<$	$-C\equiv\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{\underline{N}}-$	
	$-C\equiv\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{\underline{O}}\vert$	
$\vert N\equiv\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{\underline{C}}<$	$-N=\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{\underline{N}}$	$N\equiv\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{\underline{O}}\vert$
		$\overline{O}=\overset{\oplus}{O}-\overset{\ominus}{\underline{O}}\vert$

Energie des Dipols herabsetzen oder die HOMO-Energie des Dipolarophils heraufsetzen LUMO-kontrollierte Reaktionen beschleunigen und HOMO-kontrollierte Reaktionen verlangsamen. HOMO,LUMO-kontrollierte Reaktionen müßten durch jede Art der Erhöhung von Grenzorbitalwechselwirkung beschleunigt werden.

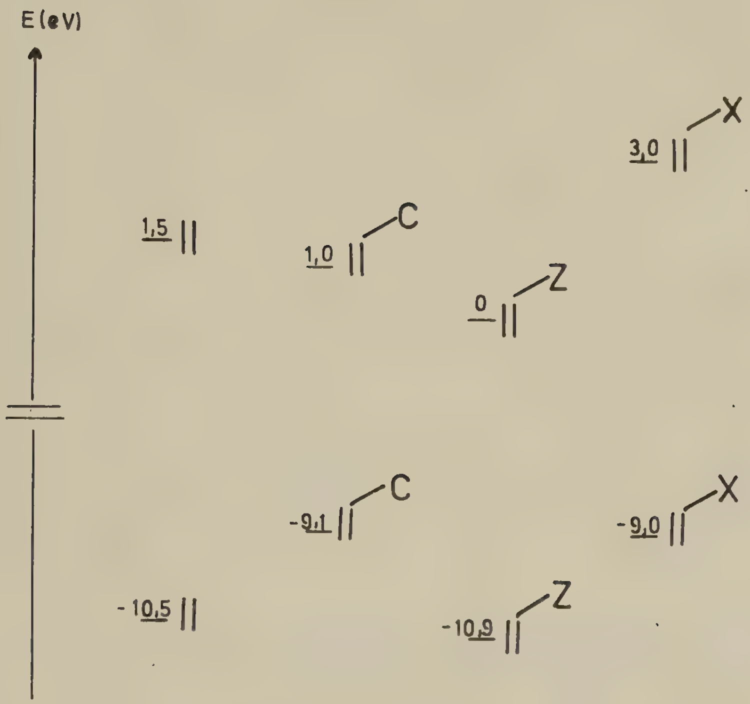
Betrachten wir nun die Reaktivität eines 1,3-Dipols, z.B. des Benzonitril-isopropylids (<u>2a</u>), mit verschieden substituierten Olefinen, dann ist für eine Reaktivitätsvoraussage nur die Betrachtung der Grenzorbitale der Olefine nötig. Die Beeinflussung der Energien von HOMO und LUMO von Äthylen durch Einführen elektronenziehender oder -spendender Substituenten, kann entweder rechnerisch bestimmt oder experimentell mittels PES oder ESR gemessen werden[15] (vgl. [72]).

Bezüglich der Substituenteneinflüsse auf die energetische Lage der Grenzorbitale des Olefins gilt: 1. Bei C-substituierten Olefinen, d.h. beim Einführen einer Konjugation (C) (z.B. Übergang Äthylen-Butadien) wird die Energie des HOMO angehoben und die des LUMO gesenkt. 2. Bei Z-substituierten Olefinen, d.h. beim Einführen eines elektronenziehenden Substituenten, wie z.B. -CHO, werden sowohl HOMO als auch LUMO relativ zu den Orbitalen des Butadiens (C-substituiertes Olefin) energetisch abgesenkt; der Energieunterschied von HOMO und LUMO ist jedoch kleiner

15) Durch Photoelektronenspektroskopie (PES) (vgl. [73]) ist es möglich, die Energie gefüllter Orbitale (HOMO) direkt zu messen. Die zweite wichtige Methode, um quantitative Daten für die Analyse von Grenzorbitalen zu erhalten, ist die Elektronenspinresonanz (ESR, vgl. [74,75]). Die LUMO-Energien sind allgemein bestimmbar aus: Elektronenaffinitäten, Charge-transfer-Spektren, polarographische Reduktionspotentiale und $\pi\rightarrow\pi^*$ Absorptionsspektren ([72]).

als beim Butadien. 3. Bei X-substituierten Olefinen, d.h. Olefinen, die mit Elektronendonatoren substituiert sind (z.B. Methylvinyläther), werden die Energien, sowohl von HOMO, als auch von LUMO, relativ zu Äthylen angehoben. Schema 28 zeigt die von Houk [76](vgl. auch [34]) bestimmten Energien der Grenzorbitale von Dienophilen.

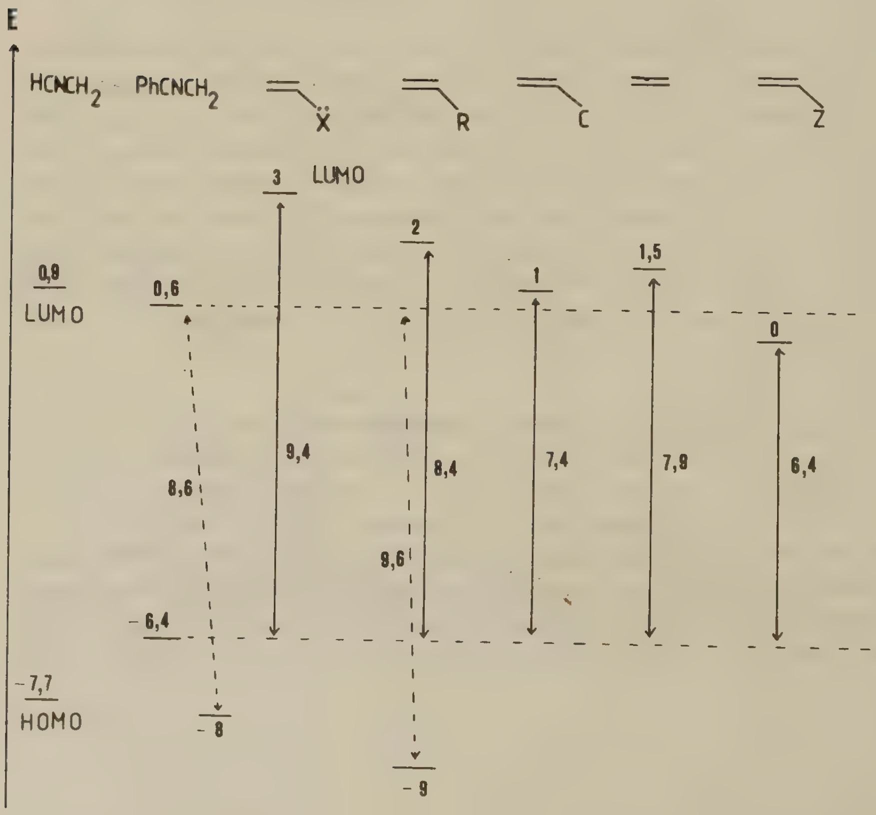
Schema 28



Energien der Grenzorbitale von Dienophilen. C = Vinyl oder Phenyl; Z = CHO, CN, NO_2 etc.; X = MeO, Me_2N, Me etc.. Die Energien (in eV) sind typische Werte für jede Klasse von Dienophilen (1 eV = 23 kcal = 96,5 kJ).

Die Reaktion der Nitrilylide mit Dipolarophilen, mit Ausnahme der sehr elektronenreichen Olefine, ist HOMO-kontrolliert (vgl. Schema 29). Reaktionen mit elektronenreichen Olefinen (Enoläther, Enamine) wurden bisher nicht beobachtet, was darauf schließen läßt, daß die Wechselwirkung $LUMO_{Dipol}$-$HOMO_{Dipolarophil}$ niemals sehr groß ist. Eine sehr starke Elektronendonatorwirkung im Dipolarophil kann jedoch wieder zur Reaktivität führen, wie dies z.B. für Diazoalkane gefunden wurde. Konjugierte und elektronenarme Dipolarophile reagieren mit Nitrilyliden [9,77], was in Übereinstimmung steht mit Schema 29; Elektronenakzeptoren im Dipolarophil führen dabei zu einer deutlichen Beschleunigung der Reaktion [9,77].

Schema 29



Für die Reaktivität der C,C- und C,O-Doppelbindung α,β-ungesättigter Carbonylverbindungen mit dem photochemisch generierten Benzonitril-isopropylid (2a) gilt wie erwähnt, daß die Reaktivität einer Aldehydgruppe vergleichbar mit derjenigen der C,C-Doppelbindung ist und daß beide schneller reagieren, als z.B. eine Ketogruppe. Die beobachtete Reaktivität verschieden substituierter C,C-Doppelbindungen gegenüber 2a läßt sich mit den, aus der eben abgehandelten Grenzorbitalbetrachtung, folgenden Ergebnissen korrelieren. Substituenteneffekte an der C,C-Doppelbindung sollen dabei als additiv angenommen werden (vgl. [72]).

Im Acrolein (34) ist die Reaktivität der C,C- und C,O-Doppelbindung bezüglich der Addition von 2a nahezu gleich. Die Einführung einer Methylgruppe an C(3), d.h. die Verwendung von Crotonaldehyd (37), hebt die Energien von HOMO und LUMO der C,C-Doppelbindung im Dipolarophil an; damit vergrößert sich die Energiedifferenz zwischen dem LUMO des Olefins und dem HOMO des Nitrilylids. Da als zusätzlicher Effekt noch die sterische Abschirmung durch die Methylgruppe hinzukommt, wird die C,C-Addition erschwert und nur das C,O-Addukt gebildet.[16)] Im 3-Äthoxymethacrolein (39) ist aufgrund der zusätzlichen Desaktivierung durch einen weiteren Elektronendonator X = OEt, welche die Energiedifferenz für die Addition an die C,C-Doppelbindung nochmals um ca. 3 eV erhöht (vgl. Schema 28), keine Addition an die C,C-Doppelbindung zu erwarten. Das Experiment steht im Einklang mit dieser Voraussage.

In den offenkettigen und cyclischen α,β-ungesättigten Ketonen sind die Reaktionsunterschiede zwischen C,C- und C,O-Doppelbindung kleiner. Bei den cyclischen Enonen 27a-27d erfolgt die Addition von 2a nur an die C,C-Doppelbindung. Die Anhebung der Energie des Olefin-LUMO durch Einführung einer Methylgruppe, d.h. Ver-

16) Die Energieabschätzungen beruhen auf der Tabelle von Houk [34].

wendung von 3-Methylcyclohex-2-en-1-on (27c), führt zu keinem C,O-Additionsprodukt. Der Fall des 3-Äthoxycyclohex-2-en-1-on, bei dem weder C,C- noch C,O-Addition beobachtet wird, beweist, daß offenbar auch die Ketofunktion, durch die benachbarte elektronenreiche C,C-Doppelbindung, zu stark desaktiviert ist, um noch als Dipolarophil wirken zu können. Die nochmalige Erhöhung von ΔE um ca. 3 eV verunmöglicht hier auch die Addition an die C,C-Doppelbindung. Im Methylvinylketon (41), einem offenkettigen α,β-ungesättigten Keton, tritt nur Addition an die C,C-Doppelbindung ein. Die Erhöhung der LUMO-Energie durch Einführung einer Phenylfunktion (Konjugationseffekt)um ca. 1 eV (vgl. Schema 28), ergibt keine Änderung der Reaktivität zugunsten des C,O-Adduktes.[17] Erst die Einführung eines Elektronendonators X = OCH_3, d.h. bei (E)-Methoxybutenon (45), verschiebt die Addition teilweise zur Ketofunktion hin (vgl. Schema 29). Der Einfluß einer Methoxyfunktion auf das C,C/C,O-Additionsverhältnis ist ungefähr gleich groß, wie der zweier Methylgruppen.[18] Das Reaktionsverhalten von Diäthyl-((E)-2-acetyl-vinyl)-phosphonat (53) ist aufgrund von Grenzorbitalbetrachtungen nicht zu erklären. Die Elektronenakzeptorwirkung von Z = $PO(OEt)_2$ sollte dazu führen, daß wie bei Benzalaceton (43), nur C,C-Addition eintreten sollte. Das Auftreten beträchtlicher Mengen an C,O-Addukten, muß somit durch den sterischen Effekt der Phosphonatgruppierung erklärt werden. Der Angriff des Benzonitril-isopropylids (2a) wird dadurch erschwert.

Im Dimethyl-(3-methyl-2-butenoyl)-phosphonat (55) erfährt die Ketofunktion im Vergleich zu derjenigen von Mesityloxid (50)

17) Die Ausbeute sinkt dabei stark ab, was jedoch auf andere Effekte zurückgeführt werden kann (vgl. Kapitel 3.3).

18) Dies gilt unter Vernachlässigung der stärkeren sterischen Hinderung durch zwei Methylgruppen.

eine starke Aktivierung durch den Substituenten Z = $PO(OCH_3)_2$, was zur ausschließlichen Bildung des Oxazolins führt. Diäthyl-(2-äthoxycarbonyl-vinyl)-phosphonat (56) und Diäthyl((E)-3-äthoxycarbonyl-allyl)-phosphonat (57) weisen eine nichtaktivierte Esterfunktion auf, die gemäß früheren Arbeiten [8], nicht mit 2a reagieren sollten, so daß die ausschließlich gefundene Addition an die Olefinfunktion den Erwartungen entspricht.

Eine Variation im Nitrilylid-Dipol, d.h. der Übergang von Benzonitril-isopropylid (2a) zu Benzonitril-benzylid (2b), führt in zwei Fällen zu einer Änderung der Periselektivität. Im Falle von Diäthyl-((E)-2-acetyl-vinyl)-phosphonat (53) erhält man beim Übergang 2a → 2b eine Verschiebung des Verhältnisses C=C/C=O-Addition von 1,31 zu ausschließlicher C,C-Addition; im Falle von (E)-2-Acetyl-vinyl-triphenylphosphoniumbromid (54) gar eine Umkehr der Perispezifität von ausschließlich C=O- zu ausschließlich C=C-Addition. Für Nitriloxide liegen Berechnungen und experimentelle Beobachtungen über den Einfluß von Substituenten im 1,3-Dipol, bezüglich seiner Reaktivität gegenüber Dipolarophilen vor (vgl. [34,78,79]). Aufgrund dieser und der bei verschieden substituierten Nitrilyliden bekannten Daten, kann angenommen werden, daß die Ersetzung der beiden Methylgruppen an C(3) durch ein H und eine Phenylgruppe, zu einer Änderung der Koeffizienten in Richtung der Nitrilimine führt, d.h. die Energie des HOMO's erhöht und diejenige des LUMO's erniedrigt wird. Damit würde sich im Vergleich zum Benzonitril-isopropylid (2a) eine kleinere Energiedifferenz zwischen $HOMO_{Ylid}$ und $LUMO_{Dipolarophil}$ (C,C-Doppelbindung in 53 und 54) ergeben, was die höhere Reaktivität der C,C-Doppelbindung erklären könnte.

Wie die diskutierten Ergebnisse zeigen, erlaubt die Grenzorbitalmethode weitgehende Voraussagen über das Reaktionsverhalten von verschiedenen Nitrilyliden mit verschieden substituierten α,β- ungesättigten Carbonylverbindungen.

B. EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Bemerkungen.- Die Smp. wurden mit einem Mettler FP-2-Gerät bestimmt. UV.-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, in 95proz. Alkohol, aufgenommen an einem UNICAM SP 800- oder BECKMANN ACTA 3-Gerät; Angaben der Extremwerte in nm (log ϵ). Angabe der zur Charakterisierung verwendeten Absorptionsbanden der IR.-Spektren in cm^{-1}. ^{1}H-NMR.-Spektren bei 100 MHz an einem Varian HA-100 Spektrometer; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard (=0 ppm); s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qa = Quadruplett, qi = Quintett und m = Multiplett. Bei Entkopplungsexperimenten Angabe des Einstrahlungsortes in ppm → beobachtete Region (ppm, neue Multiplizität). ^{13}C-NMR.-Spektren bei 25,2 MHz in $CDCl_3$ an einem Varian XL-100-15 Spektrometer; Angabe der chemischen Verschiebungen der Signale des protonenentkoppelten Spektrums in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan; Multiplizität der nichtentkoppelten Signale: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qa = Quadruplett, qi = Quintett und m = Multiplett. Massenspektren (MS.) an einem CEC-Gerät des Typs 21-110B oder einem Varian MAT-711-Gerät bei 70 eV (Direkteinlaß); Angaben der Pike in m/e (rel. %). Deuteriumbestimmungen nach Frohofer [55].

Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer (RV.) bei 20-40°/15 Torr. Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Kieselgel MN-POLYGRAM SIL N-HR/UV_{254}-Fertigfolien (Macherey-Nagel); Sprühreagenzien: Kaliumjodoplatinatlösung (Schlittler's-Reagenz (SR.); vgl. [80]).- Präparative Dünnschichtchromatographie (präp. DC.) an PSC-Fertigplatten (Kieselgel F-254, MERCK). Säulenchromatographie an Kieselgel Merck (0,05-0,2 mm). Analytische Gas-chromatogramme (GC.) an C.Erba-Geräten des Modells GI(FID) unter Verwendung von XE-60-beladenen Glaskapillarkolonnen nach Grob [81]. Integrationen erfolgten elektronisch mit einem Infotronics CRS-101-Gerät. Destillationen kleiner Substanzmengen im Kugelrohr mit Angabe des Drucks und der Luftbadtemperatur.

Für die Bestrahlungsversuche wurden Uvasol-Lösungsmittel (MERCK) verwendet; wenn nichts anderes angegeben wird, diente Benzol als Solvens. Die Lösungen wurden vor der Bestrahlung in der Küvette mindestens 20 min. durch Spülen mit Argon von Luftsauerstoff befreit. Während der Bestrahlung wurde mit Argon (ca. 2 Blasen pro Sek.) oder magnetisch gerührt. Photochemische Vorversuche erfolgten in zylindrischen Quarz- oder Pyrexküvetten von 20 oder 45 ml Inhalt. Präparative Bestrahlungen wurden in halbmondförmigen Quarzküvetten [82] durchgeführt. Als Strahlungsquelle wurde, wenn nichts anderes erwähnt wird, ein Quecksilber-Hochdruckbrenner des Typs TQ-150 (Quarzlampengesellschaft m.b.H. Hanau) mit Pyrex-Filter verwendet.

1. Bestrahlungen von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Gegenwart α,β-ungesättigter cyclischer Ketone

1.1. 1,1-Dimethyl-6-oxo-3-phenyl-1,3a,4,5,6,6a-hexahydro-cyclopenta[c]pyrrol (28a)

Ein Gemisch von 580 mg (4 mmol) 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) ($c = 5 \times 10^{-2}$ M) 83 und 400 mg (4,88 mmol) Cyclopent-2-en-1-on (27a) wurde während 4 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Hexan/Äther 4:1 chromatographiert und das Produkt bei $130^{o}/5 \times 10^{-2}$ Torr als gelbes Öl destilliert. Ausbeute an 28a 703 mg (77,5 %). Die gas-chromatographisch bestimmte Ausbeute (Pentacosan als interner Standard) betrug 91 %.- UV.: λ(max) 242 (4,15). IR.: 1742 (Fünfringketon), 1625 (C=N), 1580 (Aromat), 1450 (δas CH_3), 1382 und 1362 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 7,8-7,55 (m, 2 aromat. H); 7,35-7,15 (m, 3 aromat. H); 4,25-3,95 (m, H-C(3a)); 2,56 (d, J(3a,6a = 10 Hz, H-C(6a)); 2,4-1,6 (m, je 2 H an C(4) und C(5)); 1,32 und 1,21 (2s, 2 CH_3 an C(1)). ^{13}C-NMR.: 217,3 (C(6)); 170,1 (C(3)); 132,7-127,9 (6 aromat. C); 75,8 (C(1); 59,4 (C(6a)); 51,1 (C(3a)); 38,3 (C(5)); 31,9 und

25,6 (2 CH_3 an C(1)), 24,6 (C(4)). MS.: 227 (M^+, 47), 197 (15), 145 (100), 104 (41), 82 (24), 77 (9).

$C_{15}H_{17}NO$	Ber.	C 79,26	H 7,53	N 6,16%
(227,30)	Gef.	C 79,41	H 7,67	N 5,88%

1.2. 1,1-Dimethyl-7-oxo-3-phenyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-isoindol (28b)

1450 mg (10 mmol) 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) und 960 mg (10 mmol) Cyclohex-2-en-1-on (27b) wurden während 2 Std. bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie wurde das Produkt mit Rf-Wert = 0,17 bei $90^{\circ}/10^{-3}$ Torr destilliert, mit Hexan/Äther ausgefällt und aus Hexan/Äther 9:1 umkristallisiert. Ausbeute an 28b: 1253 mg (52%), Smp.: 85,5°. Die gaschromatographisch bestimmte Ausbeute (Pentacosan als interner Standard) betrug 88%. UV.: λ(max) 242,5 (4,20). IR.: 1702 (Sechsringketon), 1618 (C=N), 1580 (Aromat), 1450 (δas CH_3), 1380 und 1362 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 7,9-7,7 (m, 2 aromat. H); 7,45-7,25 (m, 3 aromat. H); 3,60 (d x d x d, J = 16, 9 und 6 Hz, H-C(3a)); 2,66 (d, J(3a,7a) = 9 Hz, H-C(7a)), 2,6-1,1 (m mit 2 s bei 1,45 und 1,14 für 2 CH_3 an C(1), 12 H). MS.: 241 (M^+, 44), 185 (96), 184 (48), 170 (20), 157 (24), 145 (96), 129 (20), 128 (20), 104 (100), 82 (16), 77 (36).

$C_{16}H_{19}NO$	Ber.	C 79,69	H 7,93	N 5,80%
(241,33)	Gef.	C 79,77	H 8,02	N 5,95%.

1.2.1. Versuche zur Isomerisierung von 1,1-Dimethyl-7-oxo-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-isoindol (28b)

1.2.1.1. 121 mg (0,5 mmol) 28b wurden mit 20 mg (0,2 mmol) Triäthylamin in 15 ml Benzol unter Stickstoff 12 Std. auf 60° erwärmt.[19] Gas-chromatographisch konnte in der Reaktionslösung kein neues Produkt gefunden werden. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mittels präp. DC. aufgearbeitet, destilliert

19) Dieser Versuch wurde ausgeführt in Analogie zum entsprechenden Isomerisierungsversuch von Δ^1-Pyrrolinen, der von R. Huisgen et al. beschrieben wurde[27b].

und aus Pentan/Äther 9:1 umkristallisiert. Man erhielt 85 mg (70 %) Edukt zurück (NMR., IR., Misch-Smp.).

1.2.1.2. 85 mg (0,47 mmol) 28b wurden mit 200 mg (1,8 mmol) Kalium-t-butylat in 20 ml Benzol unter Argon während 7 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Gas-chromatographisch konnte kein neues Produkt nachgewiesen werden. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde zweimal mit je 10 ml Methylenchlorid extrahiert und das Produkt destilliert. Ausbeute an unverändertem cis-Isomerem 28b: 55 mg (65 %).

1.2.1.3. 115 mg (0,47 mmol) 28b wurden mit 400 mg (3,6 mmol) Kalium-t-butylat in 40 ml Benzol während 12 Std. unter Stickstoff zum Rückfluß erhitzt. Es konnte kein neues Produkt nachgewiesen werden (GC.). Nach üblicher Aufarbeitung konnte nur Edukt (80 mg, 70 %) isoliert werden.

1.2.1.4. 93 mg (0,39 mmol) 28b wurden mit 150 mg Natrium (6,5 mmol) in 6 ml Methanol im Bombenrohr während 6 Std. auf 120° erhitzt. Die Reaktionslösung zeigte im Gas-chromatogramm nur Edukt (68 mg (73 %) zurückisoliert).

1.2.2. Versuche zum basenkatalysierten D-Einbau in 1,1-Dimethyl-7-oxo-3-phenyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-isoindol (28b)

1.2.2.1. 100 mg (4,3 mmol) Natrium wurden in 3ml O-Deuteriomethanol unter Rühren gelöst und zu einer Lösung von 115 mg (0,47 mmol) 28b in O-Deuteriomethanol gegeben (ca. 0,9 M $NaOCH_3$). Die Mischung wurde im Bombenrohr während 6 Std. auf 120° erhitzt, nach dem Erkalten das Reaktionsgemisch in trockenes Pentan gegossen, mit Eisessig neutralisiert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in Pentan/Äther 9:1 aufgenommen. Nach dem Einengen wurde das Produkt abfiltriert und aus Pentan/Äther 9:1 umkristallisiert. Ausbeute: 65 mg (58 %). Das Produkt war dünnschicht- und gas-chromatographisch identisch mit cis-28b.

IR.: 1701 (C=O), 1619 (C=N), 1581 und 1499 (Aromat), 1450 (δ as CH_3), 1383 und 1365 ($C(CH_3)_2$). NMR.: 7,95-7,7 (m, 2 aromat. H); 7,55-7,15 (m, 3 aromat. H); 2,15-1,0 (m mit 2 s bei 1,5 und 1,19 für 2 CH_3-C(1), 10,53 H). MS.: 247 (M^+-d_6, 51), 246 (40), 245 (11), 244 (3), 243 (7), 242 (5), 189 (63), 188 (63), 187 (29), 145 (100), 104 (86), 83 (26), 77 (29). D-Bestimmungen: MS.: 4,83 D/Molekel (41 % d_6, 35 % d_5, 10,5 % d_4, 3,8 % d_3, 5,2 % d_2, 3,5 % d_1); NMR.: 4,47 D/Molekel (an C(3a), C(6) und C(7a)); Verbrennungsanalyse: 4,22 D/Molekel.

1.2.2.2. In einem zweiten Versuch wurden 100 mg (0,415 mmol) 28b in 0,6 M $NaOCH_3/CH_3OD$-Lösung während 6 Std. im Bombenrohr auf 120° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Deuterierungsprodukt direkt bei 95°/10^{-3} Torr destilliert. Die Ausbeute betrug nach Umkristallisieren aus Hexan/Äther 9:1 65 mg (65 %). Das Produkt war identisch mit cis-28b, (D-Gehalt ca. 4,9 D/Molekel, NMR.).

1.2.2.3. Nach 16stdg. Erhitzen von 28b in ca. 1 M $NaOCH_3/CH_3OD$-Lösung erhielt man deuteriertes cis-28b mit einem Deuteriumgehalt von 7,2 D/Molekel (MS.-Evidenz).

1.2.2.4. 105 mg (0,42 mmol) 28b, gelöst in 3 ml Dioxan, wurden zusammen mit 300 mg (2,15 mmol) Kaliumcarbonat in 3 ml D_2O während 5 Std. im Bombenrohr bei 120° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 52 mg (50 %) deuteriertes cis-28b (DC., GC.). IR.: 1698 (C=O), 1619 (C=N), 1580 und 1499 (Aromat), 1450 (δ as CH_3), 1382 und 1365 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 7,95-7,65 (m, 2 aromat. H); 7,5-7,1 (m, 3 aromat. H); 3,61 (d x d-artiges m, 0,6 H-C(3)); 2,35-1,0 (m, mit 2 s bei 1,47 und 1,15 für 2 CH_3-C(5), Gesamtintegral: 10,3 H). MS.: 245(M^+-d_4, 17), 244 (61), 243 (18), 242 (11), 189 (15), 188 (30), 187 (22), 186 (52), 145 (100), 104 (65), 77 (17).

1.3. 1,1,3a-Trimethyl-7-oxo-3-phenyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-isoindol (28c)

290 mg (2 mmol) 1a (c = 2,5 x 10^{-2} M) und 220 mg (2 mmol) 3-Methyl-cyclohex-2-en-1-on (27c) wurden während 5 Std. bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung und präp. DC. wurde 28c bei 140°/0,1 Torr destilliert und zweimal aus Hexan/Äther 9:1 umkristallisiert. Ausbeute: 172 mg (34 %), gelbliche Kristalle vom Smp. 96-97°. UV.: λ(max) 237 (3,96). IR.: 1700 (C=O), 1622 (C=N), 1575 und 1495 (Aromat), 1448 (δas CH_3), 1381 und 1362 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 7,9-7,6 (m, 2 aromat. H); 7,5-7,05 (m, 3 aromat. H); 2,5-1,0 (m mit 3 s bei 1,49, 1,43 und 1,22, CH_3-C(3a) und 2 CH_3-C(1), Gesamtintegral: 16 H). MS.: 255 (M^+,19), 199 (14), 145 (100), 104 (52), 96 (29), 77(24).

$C_{17}H_{21}NO$	Ber.	C 79,96	H 8,28	N 5,48 %
(255,36)	Gef.	C 79,66	H 8,29	N 5,38 %

1.4. 1,1-Dimethyl-8-oxo-1,3a,4,5,6,7,8,8a-octahydro-cyclohepta[c]pyrrol (28d)

290 mg (2 mmol) 1a (c = 2,5 x 10^{-2} M) und 220 mg (2 mmol) Cyclohept-2-en-1-on (27d) wurden während 4 Std. bestrahlt und wie üblich aufgearbeitet. Das Produkt 28d wurde bei 90°/10^{-3} Torr als gelbliches Öl destilliert. Ausbeute: 262,5 mg (51 %). UV.: λ(max) 240 (4,17). IR.: 1701 (C=O), 1620 (C=N), 1580 und 1500 (Aromat), 1450 (δas CH_3), 1382 und 1365 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 8,0-7,6 (m, 2 aromat. H); 7,6-7,05 (m, 3 aromat. H); 3,7-1,0 (m mit d bei 2,93 (J = 10 Hz, H-C(8a)); 16 H). MS.: 255 (M^+, 32), 226 (18), 212 (23), 145 (100), 104 (91), 77(25).

$C_{17}H_{21}NO$	Ber.	C 79,96	H 8,28	N 5,48 %
(255,36)	Gef.	C 79,88	H 7,99	N 5,19 %.

1.4.1. 3a-Hydroperoxy-1,1-dimethyl-8-oxo-1,3a,4,5,6,7,8,8a-octahydro-cyclohepta[c]pyrrol (29)

28d wurde beim zweitägigem Stehenlassen an der Laborluft quantitativ in das Hydroperoxyd 29 überführt, welches aus Pentan/Aceton 2:1 umkristallisiert wurde. Die farblosen, watteartigen

Kristalle zeigen einen Smp. von 151°; Sublimation bei 90°/10^{-3} Torr.

Das Hydroperoxyd 29 wurde in 28 % Ausbeute auch direkt aus der Bestrahlung von 1a in Gegenwart von Cyclohept-2-en-1-on erhalten, wenn die bestrahlte Lösung vor der Aufarbeitung 1 Tag bei Raumtemperatur stehengelassen wurde.

UV.: λ(max) 241 (4,02). IR.(KBr): 3700-2200 (OOH), 1702 (C=O), 1642 (C=N), 1580 und 1500 (Aromat), 1450 (δas CH_3), 1382 und 1366 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.(Aceton-d_6): 8,25-8,0 (m, 2 aromat. H); 7,5-7,15 (m, 3 aromat. H); 3,65 (d, J = 1 Hz, H-C(8a)); 3,05-1,1 (m mit 2 s bei 1,46 und 1,31 für 2 CH_3-C(1), Gesamtintegral: ca. 15 H). MS.: 287 (M^+,4), 271 (10), 253 (45), 252 (25), 238 (17), 226 (12), 196(12), 184 (14), 168 (18), 167 (21), 166 (23), 151 (13), 145 (52), 140 (33), 125 (46), 122 (33), 121 (25), 111 (32), 105 (70), 104 (51), 103 (100), 83 (74), 77 (50). Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung (Aceton): 295.

$C_{17}H_{21}NO_3$	Ber.	C 71,05	H 7,36	N 4,87 %
(287,35)	Gef.	C 70,44	H 7,30	N 4,84 %

1.4.2. 3a-Hydroxy-1,1-dimethyl-8-oxo-1,3a,4,5,6,7,8,8a-octahydro-cyclohepta[c]pyrrol (30)

57 mg (0,2 mmol) des bicyclischen Hydroperoxyds 29 wurden in 10 ml Methylenchlorid gelöst. Nach Zugabe von 100 mg Natriumjodid und 1 ml Essigsäureanhydrid wurde das Reaktionsgemisch geschüttelt, bis das Jodid gelöst war. Nach 15 min. wurde mit 10 ml Wasser versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung reduziert. Nach dem Filtrieren trennte man die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 5 ml Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und das Rohprodukt zweimal aus Chloroform umkristallisiert. Man erhielt 40 mg (74 %) des bicyclischen Alkohols 30, vom Smp. 175°.

UV.: λ(max) 242 (4,15). IR.($CHCl_3$): 3580 (freie OH), 3350 (s. breit, geb. OH), 1698 (C=O), 1618 (C=N), 1573 und 1490 (Aromat), 1445 (δas CH_3), 1375 und 1360 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.($CDCl_3$): 8,1-

7,8 (m, 2 aromat. H); 7,45-7,15 (m, 3 aromat. H); 3,0-1,0 (m mit s für H-C(8a) bei 2,83, s mit FS für OH bei 2,73 (verschwindet beim Schütteln mit D_2O) und 2 s bei 1,49 und 1,32 für 2 CH_3-C(1), Gesamtintegral: 16 H). MS.: 271 (M^+,23), 253 (12), 243 (9), 214 (8), 145 (82), 140 (59), 125 (100), 123 (36), 111 (59), 104 (68), 98 (55), 83 (88), 77 (27).

$C_{17}H_{21}NO_2$	Ber.	C 75,24	H 7,80	N 5,16 %
(271,35)	Gef.	C 75,31	H 7,86	N 5,34 %

1.5. 2,2-Dimethyl-4-phenyl-1-oxo-3-aza-spiro[4,6]-undeca-3-en (31)[20]

290 mg (2 mmol) 1a (c = 2,5 x 10^{-2} M) und 224 mg (2 mmol) Cycloheptanon wurden während 5 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Reaktionsgemisch chromatographisch aufgetrennt. Das Produkt mit Rf-Wert = 0,39 wurde bei $90^o/10^{-3}$ Torr destilliert. Ausbeute an 31: 352 mg (68 %). UV.: λ (max) 239 (3,82). IR.: 1625 (C=N), 1450 (δas CH_3), 1378 und 1362 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 7,85-7,7 (m, 2 aromat. H); 7,35-7,1 (m, 3 aromat. H); 2,55-1,2 (m mit s bei 1,48, 18 H). MS.: 257 (M^+, 17), 242 (29), 201 (10), 200 (9), 145 (100), 126 (20), 104 (77), 91 (11), 77 (21).

$C_{17}H_{23}NO$	Ber.	C 79,33	H 9,00	N 5,44 %
(257,37)	Gef.	C 79,53	H 8,97	N 5,15 %

2. Bestrahlungen von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Gegenwart α,β-ungesättigter Aldehyde

2.1. 5-$\Delta^{3'}$-Cyclohexenyl-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (33)

290 mg (2 mmol) 1a (c = 2,5 x 10^{-2} M) und 220 mg (2 mmol) 3-Formyl-cyclohexen (32) wurden während 5 Std. bestrahlt. Nach

20) Nach den Regeln der IUPAC ist auch der folgende Name zulässig: Cycloheptan-spiro-5'-(2',2'-dimethyl-4'-phenyl-3'-oxazolin).

üblicher Aufarbeitung und Chromatographie wurde bei $90^{\circ}/10^{-2}$ Torr destilliert. Man erhielt 431,5 mg (85 %) des Diastereomerengemisches 33 als gelbes Öl. Das Verhältnis der beiden Diastereomeren wurde gas-chromatographisch zu 1:2 bestimmt. Spektrale Daten des Stereoisomerengemisches: UV.: λ(max) 239 (4,14). IR.: 1635 (breit, C=N, C=C), 1580 und 1500 (Aromat), 1450 (δas CH_3), 1380 und 1365 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 7,75-7,5 (m, 2 aromat. H); 7,4-7,2 (m, 3 aromat. H); 5,6-5,4 (m, H-C(3') und H-C(4')); 5,2-5,1 (m, H-C(5)); 2,35-1,15 (m mit 3 s bei 1,53, 1,50 und 1,41 für CH_3-C(2) in beiden Stereoisomeren; Gesamtintegral: 13 H). Ms.: 255 (M^+,7), 240 (12), 175 (28), 174 (40), 160 (19), 145 (14), 144 (9), 104 (100), 91 (12), 81 (12), 79 (14), 77 (14).

$C_{17}H_{21}NO$	Ber.	C 79,96	H 8,28	N 5,48 %
(255,36)	Gef.	C 79,70	H 8,27	N 5,59 %

2.2. Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Gegenwart von Acrolein (34)

390 mg (2,69 mmol) 1a (c = 3,36 x 10^{-2} M) und 400 mg (7,15 mmol) Acrolein (34) wurden während 4,5 Std. bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde mit Pentan/Äther 9:1 chromatographiert, wobei 35 rein erhalten wurde. Das Produkt 36 wurde mit Pentan/Äther 1:1 eluiert. Ausbeute an 4-Formyl-5,5-dimethyl-2-phenyl-Δ^1-pyrrolin (35) (hellgelbes Öl, destilliert bei $130^{\circ}/0,5$ Torr) 210 mg (39 %); an 2,2-Dimethyl-4-phenyl-5-vinyl-3-oxazolin (36) (gelbliches Öl, destilliert bei $120^{\circ}/0,1$ Torr) 248,5 mg (46 %). Die absoluten Ausbeuten an 35 und 36 wurden gas-chromatographisch (Nonadecan als interner Standard) zu 45 bzw. 49 % bestimmt.

35: UV.: λ(max) 247 (4,26). IR.: 2820 und 2720 (-CHO), 1725 (CH=O), 1625 (C=N), 1580 (Aromat), 1450 (δas CH_3), 1381 und 1363 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 9,81 (d, J = 2, -CHO); 8,1-7,75 (m, 2 aromat. H); 7,6-7,3 (m, 3 aromat. H); 3,75-2,85 (m, 2 H-C(3) und H-C(4)); 1,64 und 1,28 (2 s, 2 CH_3-C(5)). MS.: 201 (M^+,12,5), 199 (58), 198 (29) 172 (31), 170 (66), 145 (63), 115 (43), 104 (100), 77 (31).

$C_{13}H_{15}NO$	Ber.	C 77,57	H 6,95	N 6,95 %
(201,26)	Gef.	C 77,36	H 7,10	N 6,81 %

36: UV.: λ(max) 243 (4,07). IR.: 1632 mit Schulter bei 1645 (C=N, C=C), 1580 und 1498 (Aromat), 1450 (δ as CH_3), 1378 und 1362 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 7,85-7,5 (m, 2 aromat. H); 7,5-7,1 (m, 3 aromat. H); 6,05-5,05 (m, H-C(5), C(1') und 2 H-C(2')); 1,52 und 1,48 (2 s, 2 CH_3-C(2)). Ms.: 201 (M^+, 4), 186 (13), 145 (43), 117 (28), 115 (19), 104 (80), 98 (100), 83 (38),77 (28).

$C_{13}H_{15}NO$	Ber.	C 77,57	H 6,95	N 6,95 %
(201,26)	Gef.	C 77,84	H 6,87	N 6,84 %

2.3. 2,2-Dimethyl-5-(2'-methylvinyl)-4-phenyl-3-oxazolin (38)

825 mg (5 mmol) 1a (c = 6,25 x 10^{-2} M) und 1000 mg (14,2 mmol) (E)-Crotonaldehyd (37) wurden während 5 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Reaktionsgemisch mit Hexan/Äther 9:1 chromatographiert. Nach Destillation bei 90°/ 10^{-3} Torr erhielt man 1028,5 mg (84%) eines Gemisches der beiden Isomeren (E)-38 und (Z)-38 als gelbliches Öl. Die beiden Isomeren wurden nicht aufgetrennt.[21] Die gas-chromatographisch bestimmte Ausbeute an (E),(Z)-38, unter Verwendung von Heptadecan als internem Standard,betrug 98 %. Spektrale Daten des Isomerengemisches: UV.: λ(max) 242 (3,94). IR.: 1632 (C=N), 1580 und 1500 (Aromat), 1450 (δ as CH_3), 1380 und 1364 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 7,75-7,4 (m, 2 aromat. H); 7,4-7,0 (m, 3 aromat. H); 5,85-5,05 (m, H-C(5), C(1') und C(2')); 1,81 (d x d, J(3',2') = 7 Hz), J(3',1' = 1 Hz, CH_3-C(2') in (Z)-38); 1,62 (d, J(3',2' = 6 Hz, CH_3-C(2') in (E)-38) (Gesamtintegral von 2,0-1,55: 3H); 1,41 (s, 2 CH_3-C(2) in (Z)-38); 1,37 (s, 2 CH_3-C(2) in (E)-38) (Gesamtintegral von 1,55-1,3: 6 H). Aus den Signalintensitäten

21) Die beiden Isomeren ließen sich auch gas-chromatographisch an Glaskapillarkolonnen nach Grob [81] (XE-60, Emulphor und XF-1105) nicht auftrennen.

der Methylgruppen ließ sich ein (Z)/(E)-Verhältnis von ca. 2:1 abschätzen. MS.: 215 (M^+, 5), 200 (8), 159 (22), 145 (22), 131 (17), 112 (100), 104 (52), 97 (54), 83 (47), 77 (10).

$C_{14}H_{17}NO$	Ber.	C 78,10	H 7,95	N 6,50 %
(215,29)	Gef.	C 77,87	H 8,16	N 6,39 %

2.4. 2,2-Dimethyl-4-phenyl-5-(2'-äthoxy-1'-methylvinyl)-3-oxazolin ((E)- und (Z)-40)

290 mg (2 mmol) 1a (c = 2,5 x 10^{-2} M) und 228 mg (2 mmol) (E)-3-Äthoxymethacrolein (39)[22] wurden während 6 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Reaktionsgemisch durch viermaliges Laufenlassen mittels präp. DC aufgetrennt. Das Produkt (Z)-40 (Rf-Wert = 0,12) destillierte als schwach gelbliches Öl bei $110^o/10^{-2}$ Torr. Ausbeute: 243,5 mg (47 %); das Produkt (E)-40 (Rf-Wert = 0,09) destillierte als gelbliches Öl bei $90^o/10^{-3}$ Torr. Ausbeute: 238 mg (46 %).
(Z)-40: UV.: λ(max) 243 (4,15). IR.: 1682 (C=C Enoläther), 1634 (C=N), 1580 und 1500 (Aromat), 1451 (δ as CH_3), 1381, 1378 und 1362 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 7,95-7,6 (m, 2 aromat. H); 7,4-7,1 (m, 3 aromat. H); 6,12 (s, H-C(5)); 5,89 (schmales m, H-C(2')); 3,87 (qa, J = 7 Hz, OCH_2CH_3); 1,55 und 1,44 (2 s, 2 CH_3-C(2)); 1,36 (t, J = 7 Hz, OCH_2CH_3); 1,33 (d, J = 2 Hz, CH_3-C(1')). ^{13}C-NMR.: 165,4 (C(4)); 146,5 (C(2')); 131,4-127,6 (aromat. C); 106,9 (C(2)); 87,4 (C(5)); 68,0 (OCH_2CH_3); 27,9 und 27,7 (2 CH_3-(C(2)); 15,3 (OCH_2CH_3); 9,0 (CH_3-C(1')). Die (Z)-Konfiguration ergibt sich aus der Kopplung zwischen C(5) und H-C(2') von 6,2 Hz (vgl. [59]). MS.: 259 (M^+,1), 244 (1,5), 202 (4), 174 (12),

22) Die (E)-Konfiguration wurde mittels ^{13}C-NMR.-Spektroskopie bestimmt: 200,63 (C(1)); 178,1 (C(3)); 128,8 (C(2)); 80,4 OCH_2CH_3); 24,7 (OCH_2CH_3); 15,6 (CH_3-C(2)). Im nichtentkoppelten Spektrum wurde ^3J(C(1), H-C(3)) zu 5,6 Hz bestimmt [59].

156 (69), 145 (27), 111 (54), 104 (73), 83 (100), 77 (27).

$C_{16}H_{21}NO_2$	Ber.	C 74,09	H 8,16	N 5,40 %
(259,34)	Gef.	C 74,13	H 8,14	N 5,50 %

(E)-40: UV.: λ(max) 242 (4,08). IR.: 1685 (C=C, Enoläther), 1632 (C=N), 1581 und 1499 (Aromat), 1451 (δas CH_3), 1388 und 1380 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 7,95-7,65 (m, 2 aromat. H); 7,5-7,15 (m, 3 aromat. H); 6,20 (schmales m, H-C(2')); 5,33 (s, H-C(5)); 3,86 (qa, J = 7 Hz, OCH_2CH_3); 1,54 (s, 1 CH_3-C(2)); 1,41 (breites s, 1 CH_3-C(2) und CH_3-C(1')); 1,28 (t, J = 7 Hz, OCH_2CH_3). ^{13}C-NMR.: 166,4 (C(4)); 144,1 (C(2')); 131,2-127,7 (aromat. C); 110,1 (C(1')); 107,6 (C(2)); 80,7 (C(5)); 68,0 (OCH_2CH_3); 27,9 (2 CH_3-C(2)); 15,4 (OCH_2CH_3); 12,8 (CH_3-C(1')). Die (E)-Konfiguration ergibt sich aus der Kopplung zwischen C(5) und H-C(2') von 3,7 Hz (vgl. [59]). MS.: 259 (M^+,6), 244 (3), 205 (6), 174 (10), 156 (100), 145 (37), 111 (60), 104 (71), 83 (99), 77 (15).

$C_{16}H_{21}NO_2$	Ber.	C 74,09	H 8,14	N 5,40 %
(259,34)	Gef.	C 73,95	H 8,15	N 5,56 %

2.4.1. Kontrollversuche zur photochemischen (E)/(Z)-Isomerisierung

(E)-39 isomerisierte bei der Bestrahlung mit einer Quecksilberhochdrucklampe in Benzol nicht.

(Z)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-5-(2'-äthoxy-1'-methylvinyl)-3-oxazolin (Z)-40 wurde nach 7 stdg. Bestrahlung zu einem (E)/(Z)-Gemisch von 40 im Verhältnis 3:2 isomerisiert.

(E)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-5-(2'-äthoxy-1'-methylvinyl)-3-oxazolin (E)-40 wurde nach 9stdg. Bestrahlung zu einem (E)/(Z)-Gemisch im Verhältnis 7:3 isomerisiert. Dieses Verhältnis änderte sich bei längerer Bestrahlungszeit nicht.

3. Bestrahlungen von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Gegenwart α,β-ungesättigter Ketone

3.1. 4-Acetyl-5,5-dimethyl-2-phenyl-Δ^1-pyrrolin (42)

145 mg (1 mmol) 1a (c = 1,25 x 10^{-2} M) und 130 mg (1,85 mmol) Methylvinylketon (41) wurden während 3 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde die Reaktionsmischung zuerst mit Pentan/Äther 9:1 und anschließend mit Äther chromatographiert. Das Produkt 42 destillierte bei 90°/10^{-3} Torr als schwach gelbes Öl; Ausbeute: 164,5 mg (73 %). Die absolute Ausbeute an 42 wurde gas-chromatographisch zu 91 % bestimmt (Nonadecan als interner Standard). UV.: λ(max) 242 (4,16). IR.: 1718 (C=O), 1630 (C=N), 1581 (Aromat), 1452 (δas CH_3), 1388 und 1370 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 7,9-7,6 (m, 2aromat. H); 7,55-7,1 (m, 3 aromat. H); 3,7-2,7 (m, 2 H-C(3) und H-C(4)); 2,17 (s; $COCH_3$); 1,61 und 1,05 (2 s, 2 CH_3-C(5)). MS.: 215 (M^+, 28), 172 (83), 159 (28), 158 (50), 145 (55), 115 (30), 112 (28), 104 (100), 77 (12).

$C_{14}H_{17}NO$	Ber.	C 78,10	H 7,95	N 6,50 %
(215,29)	Gef.	C 77,89	H 7,96	N 6,28 %

3.2. 4-Acetyl-5,5-dimethyl-2,3-diphenyl-Δ^1-pyrrolin (44)

1450 mg (10 mmol) 1a (c = 2,5 x 10^{-2} M) und 1460 mg (10 mmol) (E)-Benzalaceton (43) wurden in 400 ml Benzol während 4,5 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Reaktionsgemisch chromatographisch getrennt. Es wurden 790 mg (54 %) 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) und 894 mg (61 %) Benzalaceton (als (E)/(Z)-Gemisch) zurückisoliert. Das Produkt 44 mit Rf-Wert = 0,14 destilliert als gelbes Öl bei 90°/10^{-3} Torr. Ausbeute: 87,5 mg (3 %). Bestrahlungen mit einem Überschuß an 43, hinter einem $NiSO_4$/$CoSO_4$-Filter [84], mit einer 700 W-Hochdrucklampe bzw. Bestrahlen einer Azirinlösung, der langsam (E)-Benzalaceton zugetropft wurde, führten zu keiner Ausbeutesteigerung. Dasselbe Produkt wurde in einer Ausbeute von 3 % erhal-

ten, wenn anstelle des (E)-Benzalacetons das (Z)-Isomere in Gegenwart von 1a bestrahlt wurde.
UV.: λ(max) 242 (4,13). IR.: 1712 (C=O), 1630 und 1620 (C=N), 1580 und 1500 (Aromat), 1450 (δas CH_3), 1386 und 1368 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 7,6-6,8 (m, 10 aromat. H); 5,05 (d, J = 9 Hz, H-C(3)); 3,04 (d, J = 9 Hz, H-C(4)); 2,08 (s, $COCH_3$); 1,68 und 1,07 (2 s, 2 CH_3-C(5)). MS.: 291 (M^+, 4), 248 (37), 233 (6), 191 (7), 188 (11), 145 (100), 104 (28), 103 (9), 91 (9), 77 (10).

$C_{20}H_{21}NO$	Ber.	C 82,43	H 7,26	N 4,80 %
(291,39)	Gef.	C 82,72	H 6,97	N 4,94 %

3.2.1. Versuche zur Isomerisierung von 4-Acetyl-5,5-dimethyl-2,3-diphenyl-Δ^1-pyrrolin (44)

3.2.1.1. 75 mg (0,26 mmol) 4-Acetyl-5,5-dimethyl-2,3-diphenyl-Δ^1-pyrrolin (44) wurden mit 20 mg (0,2 mmol) Triäthylamin in 15 ml Benzol während 12 Std. unter Stickstoff auf 60° erwärmt (vgl. [27b]). Gas-chromatographisch konnten keine Anzeichen für das Auftreten einer zu 44 isomeren Verbindung gefunden werden. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mittels präp. DC. (Benzol/Essigester 9:1) aufgearbeitet. Nach Destillation erhielt man 55 mg (73 %) unverändertes 44 (NMR.- und IR.-Evidenz).

3.2.1.2. 45 mg (0,15 mmol) 44 wurden mit 200 mg (1,8 mmol) Kalium-t-butylat in 10 ml Benzol während 12 Std. unter Rückfluß erhitzt. Gas-chromatographisch konnte kein neues Produkt nachgewiesen werden. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 30 mg (67 %) unverändertes 44 zurück.

3.2.1.3. 55 mg (0,19 mmol) 44 wurden mit ca. 1 M $NaOCH_3$ in Methanol im Bombenrohr während 3 Std. auf 100° erhitzt. Im GC. trat kein neues Produkt auf. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 30 mg (55 %) 44 zurückisoliert.

3.3. Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Gegenwart von (E)-4-Methoxybutenon (45)

580 mg (4 mmol) 1a (c = 5 x 10^{-2} M) und 400 mg (4 mmol) (E)-4-Methoxybutenon (45) wurden während 7 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Reaktionsgemisch chromatographisch (Benzol/Essigester 9:1) aufgetrennt. 47a und 47b wurden durch nochmalige Chromatographie (Pentan/Aceton 9:1) gereinigt. Das (E)-2,2,5-Trimethyl-5-(2'-methoxyvinyl)-4-phenyl-3-oxazolin (47b) wurde bei 100°/0,05 Torr destilliert (Ausbeute: 130,3 mg (13 %)), (Z)-2,2,5-Trimethyl-5-(2'-methoxyvinyl)-4-phenyl-3-oxazolin (47a) bei 125°/0,05 Torr (Ausbeute: 140,2 mg (14 %)). Bei der Aufarbeitung fielen außerdem 140 mg eines weiteren Produktes an, das bei 150°/0,1 Torr destillierte und nicht idendifiziert wurde. Die als Gemisch anfallenden Produkte 46, 48 und 49 wurden durch präp. DC. mit Pentan/Aceton 4:1 als Laufmittel voneinander getrennt. Neben 5-(2',2'-Dimethoxyäthyl)-2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (48), das bei 150°/0,05 Torr destilliert wurde (68 mg, 7 % Ausbeute), erhielt man 4-Acetyl-5,5-dimethyl-3-methoxy-2-phenyl-Δ^1-pyrrolin (46), das bei 145°/0,05 Torr destillierte (Ausbeute: 135 mg (14 %)) und 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-5-(5',5'-dimethyl-3'-methoxy-2'-phenyl-Δ^1-pyrrolin-4'-yl)-3-oxazolin (49). Nach Umkristallisation aus Pentan/Äther 9:1 erhielt man 71 mg (7 %) 49 als farblose Kristalle vom Smp. 122°.

46: UV.: λ(max) 243 (4,10). IR.: 1712 (C=O), 1630 (C=N), 1450 (δ as CH_3), 1382, 1368 und 1357 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 8,0-7,65 (m, 2 aromat. H); 7,55-7,15 (m, 3 aromat. H); 5,39 (d, J = 6 Hz, H-C(3)); 3,28 (s, OCH_3); 3,06 (d, J = 6 Hz, H-C(4)); 2,28 (s, $COCH_3$); 1,63 und 1,01 (2 s, 2 CH_3-C(5)). MS.: 245 (M^+, 4), 202 (13), 188 (8), 145 (48), 142 (16), 104 (27), 99 (100).

$C_{15}H_{19}NO_2$	Ber.	C 73,44	H 7,80	N 5,70 %
(245,32)	Gef.	C 73,32	H 7,69	N 5,48 %

47a: UV.: λ(max) 247 (4,13). IR.: 1665 (C=C Enoläther), 1630 (C=N), 1578 und 1499 (Aromat), 1450 (δas CH_3), 1375 und 1360 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 8,2-7,6 (m, 2 aromat. H); 7,6-7,0 (m, 3 aromat. H); 5,76 (d, J = 6 Hz, H-C(2')); 4,45 (d, J = 6 Hz, H-C(1')); 3,45 (s, OCH_3); 1,59 und 1,44 (2 s im Intensitätsverhältnis 1:2, 2 CH_3-C(2) und 1 CH_3-C(5)). MS.: 230 (M^+-CH_3, 6), 188 (16), 182 (5), 145 (56), 142 (35), 129 (12), 115 (8), 104 (86), 69 (100).

$C_{15}H_{19}NO_2$	Ber.	C 73,44	H 7,80	N 5,70 %
(245,32)	Gef.	C 73,16	H 7,93	N 5,97 %

47b: UV.: λ(max) 242 (4,02). IR.: 1650 (C=C Enoläther), 1628 (C=N), 1579 und 1498 (Aromat) 1450 (δas CH_3), 1378 und 1362 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 8,0-7,6 (m, 2 aromat. H); 7,4-7,1 (m, 3 aromat. H); 6,55 (d, J = 12 Hz, H-C(2')); 5,96 (d, J = 12 Hz, H-C(1')); 3,49 (s, OCH_3); 1,58 und 1,48 (2 s im Intensitätsverhältnis 1:2, 2 CH_3-C(2) und 1 CH_3-C(5)). MS.: 230 (M^+-CH_3, 5), 188 (15), 182 (13), 145 (80), 142 (17), 129 (12), 115 (13), 111 (77), 104 (100), 69 (90).

$C_{15}H_{19}NO_2$	Ber.	C 73,44	H 7,80	N 5,70 %
(245,32)	Gef.	C 73,72	H 8,09	N 5,40 %

48: UV.: λ(max) 241 (4,07). IR.: 1630 (C=N), 1580 und 1500 (Aromat), 1450 (δas CH_3), 1379, 1372 und 1363 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 7,9-7,6 (m, 2 aromat. H); 7,5-7,0 (m, 3 aromat. H); 4,52 (t-artig, J = 6 Hz, H-C(2')); 3,20 und 2,98 (2s, 2 OCH_3); 2,04 (AB-Teil eines ABX-Systems, 2 H -C(1')); 1,48, 1,43 und 1,41 (3 s, CH_3-C(5) und 2 CH_3-C(2)). MS.: 278 (M^++1, < 1), 277 (<1), 262 (99; $C_{15}H_{20}NO_3$), 204 (18; $C_{12}H_{14}NO_2$), 188 (99; $C_{12}H_{14}NO$), 174 (64; $C_{11}H_{12}NO$), 145 (64), 104 (57), 77 (18), 75 (100).

$C_{16}H_{23}NO_3$	Ber.	C 69,28	H 8,36	N 5,05 %
(277,36)	Gef.	C 69,15	H 8,60	N 5,02 %

49: UV.: λ(max) 243 (4,20). IR.: 1630, 1620 (C=N), 1580 und 1500 (Aromat), 1450 (δas CH_3), 1388, 1380, 1372 und 1363 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 8,0-7,7 (m, 4 aromat. H); 7,45-7,15 (m, 6 aromat. H); 5,14 (d, J = 8 Hz, H-C(3')); 2,7 (d, J = 8 Hz, H-C(4')); 2,24 (s, OCH_3); 1,87, 1,58, 1,52 und 1,30 (4 s im Intensitätsverhält-

nis 1:2:1:1, je 2 CH_3-C(2) und C(5') und CH_3-C(5). MS.: 390 (M^+, 8), 202 (100), 188 (17), 145 (34), 104 (27), 103 (12), 99 (23).

$C_{25}H_{30}N_2O_2$	Ber.	C 76,89	H 7,74	N 7,17 %
(390,51)	Gef.	C 76,96	H 7,87	N 7,37 %

3.4. Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Gegenwart von Mesityloxid (50)

1450 mg (10 mmol) 1a (c = 2 x 10^{-2} M) und 980 mg (10 mmol) Mesityloxid (50) wurden während 4,5 Std. bestrahlt, das Benzol abgedampft und das Reaktionsgemisch chromatographisch aufgetrennt. Vom 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-5-(2',2'-dimethylvinyl)-3-oxazolin (51), dem Produkt mit dem größeren Rf-Wert, erhält man nach Destillation bei 110°/0,05 Torr 729 mg (30 %), vom wenig stabilen 4-Acetyl-3,3,5,5-tetramethyl-2-phenyl-Δ^1-pyrrolin (52) (kleinerer Rf-Wert, Destillation bei 90°/5 x 10^{-3} Torr) 73 mg (3 %). Die gas-chromatographisch bestimmten Ausbeuten betragen für 51 45 % und für 52 8 %.

51: UV.: λ (max) 242 (4,0). IR.: 1629 (C=N), 1580 und 1499 (Aromat), 1450 (δas CH_3), 1378 und 1363 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 7,95-7,7 (m, 2 aromat. H); 7,5-7,1 (m, 3 aromat. H); 5,49 (schmales m, H-C(1')); 1,76, 1,74 und 1,50 (3 s im Intensitätsverhältnis 1:1:2, 2 CH_3-C(2), CH_3-C(5) und CH_3-C(2')); 1,64 (d, J = 1, CH_3-C(2')); Gesamtintegral von 1,9-1,4: 15 H. MS.: 228 (M^+-CH_3, 15), 188 (30), 145 (52), 140 (18), 125 (100), 104 (70), 81 (30), 77 (28), 67 (67).

$C_{16}H_{21}NO$	Ber.	C 78,97	H 8,69	N 5,75 %
(243,35)	Gef.	C 79,00	H 8,53	N 5,75 %

52: UV.: λ(max) 235 (3,89). IR.(Film): 1709 (C=O), 1625, 1610 (C=N), 1580 (Aromat), 1450 (δ as CH_3), 1382, 1370 und 1362 ($C(CH_3)_2$). ^{1}H-NMR.: 7,85-7,45 (m, 2 aromat. H); 7,45-6,95 (m, 3 aromat. H); 2,89 (s, H-C(4)); 2,12 (s, $COCH_3$); 1,42, 1,37 und 1,18 (3 s im Intensitätsverhältnis 1:2:1, 2 CH_3-C(3) und 2CH_3-C(5)). MS.: 243 (M^+, 0,5), 228 (1,5), 200 (16), 145 (28), 125 (10), 104 (26), 97 (24), 77 (11), 73 (13), 56 (23), 55 (21), 43 (100).

$C_{16}H_{21}NO$	Ber.	C 78,97	H 8,69	N 5,75 %
(243,35)	Gef.	C 78,84	H 8,45	N 6,01 %

C. LITERATURVERZEICHNIS

[1] a) P. Claus, Th. Doppler, N. Gakis, M. Georgarakis, H. Giezendanner, P. Gilgen, H. Heimgartner, B. Jackson, M. Märky, N.S. Narasimhan, H.J. Rosenkranz, A. Wunderli, H.-J. Hansen & H. Schmid, Pure appl. Chemistry 33, 339 (1973).
b) A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S.I. Wetmore, Jr., Pure appl. Chemistry 33, 269 (1973).

[2] A. Padwa, Chem. Rev. 77, 37 (1977).

[3] J.Y. Vanderhoek & P.A. Cerutti, "Photochemie von Iminen" in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Photochemie , Band 4/5 b, S. 1104 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975.

[4] A. Padwa, Accounts chem. Res. 9, 371 (1976).

[5] P. Gilgen, H. Heimgartner und H. Schmid, H.-J. Hansen, Heterocycles 6, 145 (1977)

[6] H. Giezendanner, H. Heimgartner, B. Jackson, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 2611 (1973).

[7] P. Claus, P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, B. Jackson & H. Schmid, Helv. 57, 2173 (1974).

[8] P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber, P. Uebelhart, H. Schmid, P. Schönholzer & W. E. Oberhänsli, Helv. 58, 1739 (1975).

[9] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S.I. Wetmore, Jr., J. Amer. chem. Soc. 95, 1945 (1973).

[10] B. Jackson, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 55, 919 (1972).

[11] W. Stegmann, P. Gilgen, H. Heimgartner & H. Schmid, Helv. 59, 1018 (1976).

[12] a) B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. von Philipsborn & H. Schmid, Helv. 55, 916 (1972). b) H. Heimgartner, P. Gilgen, U. Schmid, H.-J. Hansen, H. Schmid, K. Pfoertner & K. Bernauer, Chimia 26, 424 (1972).

[13] A. Padwa & S.I. Wetmore, Jr., J. Amer. chem. Soc. 96, 2414 (1974).

[14] P. Gilgen, H. Heimgartner & H. Schmid, Helv. 57, 1382 (1974).

[15] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S.I. Wetmore, Jr., J. Amer. chem. Soc. 95, 1954 (1973).

[16] A. Padwa & S.I. Wetmore, Jr., J. org. Chemistry 39, 1396 (1974).

[17] L. Salem, J. Amer. chem. Soc. 96, 3486 (1974).

[18] W. Sieber, P. Gilgen, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 1679 (1973).

[19] A. Orahovats, H. Heimgartner, H. Schmid & W. Heinzelmann, Helv. 58, 2662 (1975).

[20] A. Orahovats, H. Heimgartner, H. Schmid & W. Heinzelmann, Helv. 57, 2626 (1974).

[21] U. Gerber, H. Heimgartner, H. Schmid & W. Heinzelmann, Helv. 60, 687 (1977).

[22] E.F. Ullman & B. Singh, J. Amer. chem. Soc. 88, 1844 (1966); B. Singh & E.F. Ullman, ibid. 89, 6911 (1967); cf. A. Padwa, E. Chen & A. Ku, ibid. 97, 6484 (1975); K. Dietliker, P. Gilgen, H. Heimgartner & H. Schmid, Helv. 59, 2074 (1976).

[23] B. Singh, A. Zweig & J.B. Gallivan, J. Amer. chem. Soc. 94, 1199 (1972); cf. I.J. Turchi & M.J.S. Dewar, Chem. Rev. 75, 389 (1975); T. Nishiwaki, Synthesis 1975, 20.

[24] P.G. Gassman & D.K. Dygos, J. Amer. chem. Soc. 91, 1543 (1969).

[25] W. Steglich, P. Gruber, H.-U. Heininger & F. Kneidl, Chem. Ber. 104, 3816 (1971).

[26] N. Engel, J. Fischer & W. Steglich, J. Chem. Res. (S) 1977, 162.

[27] a) R. Huisgen, H. Stangl, H.J. Sturm & H. Wagenhofer, Angew. Chem. 74, 31 (1962); cf. b) R. Huisgen, H. Stangl, H. Sturm, R. Raab & K. Bunge, Chem. Ber. 105, 1258 (1972); c) R. Huisgen & R. Raab, Tetrahedron Letters 1966, 649; K. Bunge, R. Huisgen & R. Raab, Chem. Ber. 105, 1296 (1972).

[28] K. Burger, J. Albanbauer & F. Manz, Chem. Ber. 107, 1823 (1974).

[29] a) K. Burger & J. Fehn, Chem. Ber. 105, 3814 (1972); b) K. Burger, J. Fehn & E. Müller, ibid. 106, 1 (1973); K. Burger & K. Einhellig, ibid. 106, 3421 (1973).

[30] G. Bittner, H. Witte & G. Hesse, Liebigs Ann. Chem. 713, 1 (1968).

[31] T. Saegusa, Y. Ito, H. Kinoshita & S. Tomita, J. org. Chemistry 36, 3316 (1971); T. Saegusa & Y. Ito, Synthesis 1975, 291.

[32] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S.I. Wetmore, Jr., J. Amer. chem. Soc. 94, 1395 (1972); A. Padwa & S.I. Wetmore, Jr., J. org. Chemistry 38, 1333 (1973).

[33] R. Huisgen, J. org. Chemistry 33, 2291 (1968); R. Huisgen, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 565 (1963); R. Huisgen, J. org. Chemistry 41, 403 (1976).

[34] K.N. Houk, J. Sims, R.E. Duke, R.W. Strozier & J.K. George, J. Amer. chem. Soc. 95, 7287 (1973); 95, 7301 (1973); 95, 5798 (1973); K.N. Houk, "Applications of Frontier MO Theory to pericyclic Reactions", Organic Chemistry, Vol. 35-II, S. 181 ff., Academic Press 1977.

[35] R. Sustmann, Pure appl. Chemistry 40, 569 (1974).

[36] A. Padwa & J. Smolanoff, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1973 342.

[37] R. Huisgen, H. Stangl, H.-J. Sturm & K. Bunge, Chem. Ber. 105, 1258 (1972).

[38] P. Gilgen, B. Jackson, H.-J. Hansen, H. Heimgartner & H. Schmid, Helv. 57, 2634 (1974).

[39] L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 394, 68 (1912); 399, 274 (1913).

[40] H. v. Pechmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 855 (1895); H. v. Pechmann & E. Seel, ibid. 32, 2292 (1899).

[41] L.F. Fieser & M.A. Peters, J. Amer. chem. Soc. 53, 4080 (1931); L.F. Fieser & J.L. Hartwell, ibid. 57, 1479 (1935).

[42] A. Quilico & G. Stagno d'Alcontres, Gazz. chim. ital. 80, 140 (1950).

[43] R. Steyn & H.Z. Sable, Tetrahedron 27, 4429 (1971).

[44] E.L. Eliel, "Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen", Verlag Chemie, Weinheim 1966.

[45] F.W. Wehrli & T. Wirthlin , "Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra", Heyden & Son Ltd., London 1976.

[46] J.B. Lambert, J.J. Papay, S.A. Khan, K.A. Kappauf & E.S. Magyar, J. Amer. chem. Soc. 96, 6112 (1974).

[47] W. Eberbach, Chem. Ber. 108, 1052 (1975).

[48] P. Radlick & W. Fenical, J. Amer. chem. Soc. 91, 1560 (1969).

[49] S.W. Staley & T.J. Henry, J. Amer. chem. Soc. 91, 1239 (1969).

[50] E. Baggiolini, E.G. Herzog, S. Iwasaki, R. Schorta & K. Schaffner, Helv. 50, 297 (1967).

[51] E. Lund, H. Budzikiewicz, J.M. Wilson & C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 85, 941 (1963).

[52] R. Criegee, Chem. Ber. 77, 22 (1944); A.C. Cope & G. Holzmann, J. Amer. chem. Soc. 72, 3062 (1950); R. Criegee, "Herstellung und Umwandlung von Peroxiden", in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Band VIII, S. 9-27, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952; C.E. Frank, Chem. Rev. 46, 55-169 (1950).

[53] G.N. Stephans, J. Amer. chem. Soc. 50, 568 (1928); H. Hock & O. Schrader, Naturwiss. 24, 159 (1936); R. Criegiee, Liebigs Ann. Chem. 522, 75 (1936); R. Criegiee, H. Pilz & H. Flygare, Ber. deutsch. chem. Ges. 72, 1799 (1939); E.H. Farmer & A. Sundralingam, J. Chem. Soc. 1942, 121.

[54] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970, S. 193.

[55] H. Frohofer, Z. analyt. Chem. 253, 97 (1971).

[56] A.F. Thomas, "Deuterium Labeling in Organic Chemistry", Appleton-Century-Crofts, New York 1971.

[57] A. Padwa & N. Kamigata, J. Amer. chem. Soc. 99, 1871 (1977).

[58] U.E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon & S. Sternhell, Tetrahedron 25, 691 (1969).

[59] U. Vögeli & W.v. Philipsborn, Org. magn. Res. 7, 617 (1975).

[60] H. Günther, "NMR-Spektroskopie", Thieme Verlag Stuttgart, 1973.

[61] D. Schulte-Frohlinde, Liebigs Ann. Chem. 615, 114 (1958).

[62] M. Karplus, J. Chem. Phys. 30, 11 (1959).

[63] R.J. Abraham, J. Chem. Soc., 1956, 256; P. Haake, J.P. Mc Neal & E.J. Goldsmith, J. Amer. chem. Soc. 90, 715 (1968); J.B. Lambert & F.R. Koeng, Org. magn. Res. 3, 389 (1971); L.A. Sternson, D.A. Coviello & R.S. Egan, J. Amer. chem. Soc. 93, 6529 (1971).

[64] N. Gakis, Dissertation Universität Zürich, 1975.

[65] R. Sustmann, Tetrahedron Letters 1971, 2717.

[66] R. Sustmann, Tetrahedron Letters 1971, 2721.

[67] K. Fukui, T. Yonezawa & H. Shingu, J. Chem. Phys. 20, 722 (1952).

[68] A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey & E. Spindler, Chem. Ber. 100, 2192 (1967).

[69] M.J.S. Dewar, "The Molekular Orbital Theory of Organic Chemistry", Mc Graw Hill, New York 1969.

[70] E. Heilbronner & H. Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung", Verlag Chemie, Weinheim 1968.

[71] R. Sustmann & H. Trill, Angew. Chem. 84, 887 (1972).

[72] I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", John Wiley & Sons, London 1976.

[73] D.W. Turner, "Molecular Photoelectron Spectroskopie", John Wiley & Sons, London 1970.

[74] P.B. Ayscough, "Electron Spin Resonance in Chemistry", Methuen, London 1967.

[75] J.E. Wertz & J.R. Bolton, "Electron Spin Resonance", Mc Graw Hill, New York 1972.

[76] K.N. Houk, J. Amer. chem. Soc. 95, 4092 (1973).

[77] K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab & H.I. Sturm, Chem. Ber. 105, 1307 (1972).

[78] Ch. Grundmann & P. Grünanger, "The Nitrile Oxides", Springer Verlag, Heidelberg 1971.

[79] J.A. Pople & G.A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289 (1966); J.A. Pople & D.L. Beveridge, "Approximative Molekular Ortal Theory", McGraw Hill, New York.

[80] R.B. King & J.C. Cloyd, Jr., J. Amer. chem. Soc. 97, 53 (1975).

[81] K. Grob, Helv. 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).

[82] P. Cerutti & H. Schmid, Helv. 45, 1992 (1962).

[83] N.J. Leonard & B. Zwanenburg, J. Amer. chem. Soc. 89, 4456 (1967).

[84] M. Kasha, J. opt. Soc. America 38, 929 (1948).

Z W E I T E R   T E I L

Photoinduzierte Cycloadditionen von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin mit "push-pull"-Olefinen und 1,4-Chinonen

A. THEORETISCHER TEIL

1. Cycloadditionen mit "push-pull"-Olefinen

Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde [1][2], addieren sich photochemisch aus 2H-Azirinen erzeugte Benzonitril-methylide leicht an elektronenarme Olefine und gespannte C,C-Doppelbindungen, während an die Doppelbindungen von Cyclohexen oder 1-Octen keine Addition erfolgt (vgl. auch Teil I dieser Dissertation). Huisgen at al. beobachteten, daß Phenylazid [3], Benzonitril-oxid [4] und Benzonitril-phenylimid [4][5] sich nur langsam an die letztgenannten Olefine addieren, während sie mit elektronenreichen C,C-Doppelbindungen von Enaminen und Vinyläthern wieder rasch [2 + 3] Cycloadditionen eingehen [3-6] (vgl. auch [7]).

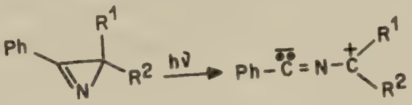
Wie im ersten Teil dieser Dissertation gezeigt wurde, liefert die Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Gegenwart von (E)-4-Methoxybutenon in 14 % Ausbeute 4-Acetyl-5,5-dimethyl-3-methoxy-2-phenyl-Δ^1-pyrrolin, d.h. das Addukt des Benzonitril-isopropylids (2a) an die C,C-Doppelbindung eines Enoläthers. Aufgrund dieses Ergebnisses wurde das Reaktionsverhalten von 2a gegenüber verschiedenen Vinyläthern untersucht [8].

Bei der Bestrahlung einer benzolischen Lösung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a; c = 10^{-2} M) mit Licht der Wellenlänge λ = 290 nm bei 25° in Gegenwart einer äquimolaren Menge Isobutyl-vinyl-äther wurden keine Cycloaddukte beobachtet und bei der

Bestrahlung von 1a in Gegenwart von Essigsäure-vinylester wurde nur 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-5-vinyloxy-3-oxazolin, das Addukt von 2a an die Estercarbonylgruppe gebildet [9].

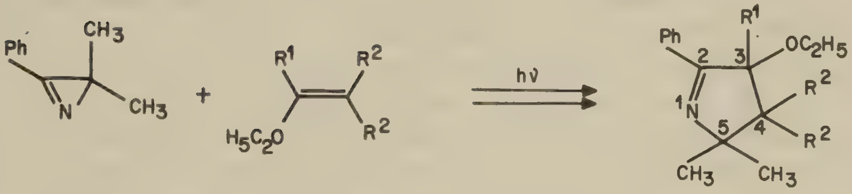
In guten Ausbeuten erhält man jedoch 3-Äthoxy-5,5-dimethyl-2-phenyl-1-pyrroline des Typs 4 bei der Photolyse des Azirins 1a in Gegenwart der Cyano- bzw. Äthoxycarbonyl-substituierten Vinyläther 3a-c (Schema 1). Die Konstitution der Verbindungen 4 folgt aus Analysen und spektralen Daten (s. exper. Teil).

Schema 1



1 2

a: $R^1=R^2=CH_3$



1 a: 3 4

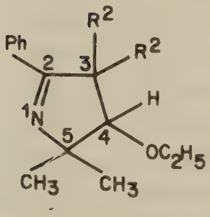
a: $R^1 = H, R^2 = CN$ (69 %)

b: $R^1 = CH_3, R^2 = CN$ (75 %)

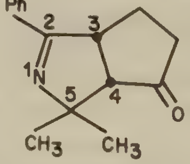
c: $R^1 = H, R^2 = CO_2C_2H_5$ (65 %)

Im UV.-Spektrum (Äthanol) absorbieren 4a-c bei 249-242 nm ($\log \epsilon$ = 4,15); im IR.-Spektrum (CCl_4) wird die ν(C=N)-Bande bei 1630 cm^{-1} beobachtet. In den Massenspektren treten neben M^+, $M^+-OCH_2CH_3$

und M^{+}-OCH_2CH_3-R^2 (R^2 = CN bzw. $CO_2CH_2CH_3$) als intensivste Fragmentionenpike m/e 145 ($C_6H_5CNC(CH_3)_2^{+}$) und 104 ($C_6H_5CNH^{+}$) auf (vgl. [9]). In den ^{1}H-NMR.-Spektren[1)] der Verbindungen 4a und 4c absorbiert das Proton an C(3) als s bei 5,25 bzw. 5,46 ppm; die Methylgruppen an C(5) treten als s bei 1,62 bzw. als zwei s bei 1,62 und 1,10 ppm auf. Im Spektrum von 4b erscheinen in der Region 1,84-1,57 ppm drei s für CH_3-C(3) und zwei CH_3-C(5). Den Beweis, daß es sich bei den Addukten 4a und 4c um 3-Äthoxy-1-pyrroline und nicht um die isomeren 4-Äthoxy-1-pyrroline des Typs 5 handelt, liefert das ^{13}C-NMR.-Spektrum.[2)] Das mit einer Äthoxygruppe substituierte C(3) erscheint im nicht entkoppelten Spektrum von 4a bei 91,5 und im Spektrum von 4c bei 88,0 ppm



5



C (5): 75,86 ppm

CH_3: 31,88 und 25,57 ppm

6

jeweils als d, während für das entsprechende C-Atom C(4) in den isomeren Verbindungen des Typs 5 ein δ von ca. 72-78 ppm erwartet würde [10].

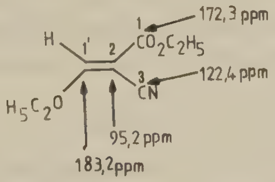
1) ^{1}H-NMR.-Spektren in CCl_4; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes Tetramethylsilan (TMS) = 0; Kopplungskonstanten in Hz; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qa = Quadruplett, qi = Quintett und m = Multiplett.

2) ^{13}C-NMR.-Spektren in $CDCl_3$ bei 25,2 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen aller Absorptionslinien in ppm bezogen auf internes TMS = 0; Multiplizität der Signale s. Fußnote 1).

Im Dicarbonitril 2a treten C(2) und C(4) als zwei d ($^2J(H,C)$) bei 165,2 bzw. 48,3 ppm auf. Die C-Atome der Methylgruppen an C(5) absorbieren in 4a und 4c bei 27,8 und 26,3 bzw. 26,6 und 25,4 ppm als qa x qa mit den Kopplungskonstanten $^1J(H,C)$ = 130-131 und $^3J(H,C)$ = 4-5. In den Isomeren des Typs 5 müßte für mindestens eines der Methylgruppen-C-Atome ein (qa x qi)- oder (qa x qa x d)-artiges Signal erwartet werden, wie dies im Falle des bicyclischen Pyrrolins 6 gefunden wurde [11]: Die C-Atome der zwei Methylgruppen erscheinen bei 31,9 als qa x qi ($^1J(H,C$ = 130, $^3J(H,C)$ = 5) und bei 25,6 ppm als qa x qa ($^1J(H,C)$ = 130, $^3J(H,C)$ = 4,5).

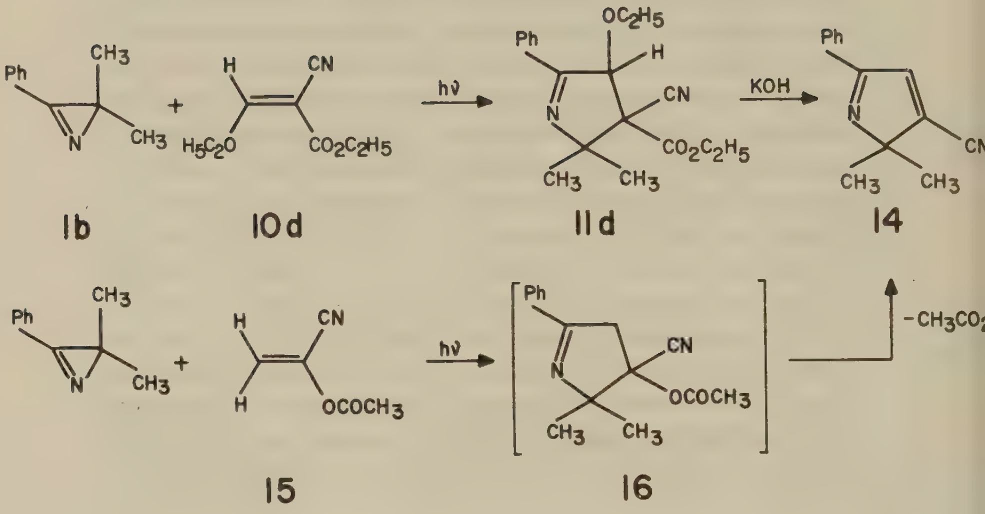
Bei der Bestrahlung des 2H-Azirins 1a in Gegenwart von (E)-Äthoxymethyliden-cyanessigsäure-äthylester (3d)[3] erhielt man in einer Ausbeute von 70 % 3-Äthoxy-4-cyano-5,5-dimethyl-2-phenyl-1-pyrrolin-4-carbonsäureäthylester (4d, Schema 2). Die Regiospezifität der Cycloaddition wurde in Analogie zu 4a und 4c durch die ^{1}H- und ^{13}C-NMR.-Daten des Produktes 4d bewiesen.

3) Die Konfiguration des Äthoxymethyliden-cyanessigsäure-äthylesters (3d, Fluka) wurde mittels ^{13}C-NMR.-Spektroskopie bewiesen: Die Konstante der Kopplung zwischen H-C(1') und C(3) beträgt 9,4 Hz, diejenige zwischen H-C(1') und C(1) nur 3,1 Hz. In Analogie zu anderen Acrylonitrilen und Acrylsäuren (vgl. [12]) sprechen die Kopplungskonstanten für die (E)-Konfiguration.



3d

Schema 2



Im ^{1}H-NMR.-Spektrum von 4d absorbiert H-C(3) bei 5,34 ppm; die C-Atome der Methylgruppen an C(5) erscheinen im nicht entkoppelten ^{13}C-NMR.-Spektrum als qa x qa bei 28,6 und 25,1 ppm (^{1}J(H,C) = 130, ^{3}J(H,C) = 5). Die Konfiguration der Zentren C(3) und C(4) im einheitlichen Produkt 4d kann aufgrund spektraler Daten (vgl. exper. Teil) nicht abgeleitet werden. Nach kurzzeitiger Bestrahlung zurückerhaltener Äthoxymethyliden-cyanessigsäure-äthylester erwies sich als (E)/(Z)-Stereoisomeren-Gemisch[4)] (GC. und ^{1}H-NMR.-

4) Bestrahlung einer ca. 10^{-2} M Lösung von (E)-Äthoxymethyliden-cyanessigsäure-methylester in Benzol führte zu einem (E)/(Z)-Gemisch von 7:5.

Evidenz (H-C(1') im (E)-Isomeren absorbiert bei 8,1 ppm, H-C(1') im (Z)-Isomeren bei 7,5 ppm))[5].

Erhitzen des 1-Pyrrolins 4d mit bei 25° gesättigter wäßriger Kalilauge auf 125° lieferte in 80 % Ausbeute 2,2-Dimethyl-5-phenyl-2H-pyrrol-3-carbonitril (7, Schema 2), dessen Bildung durch Verseifung der Estergruppe, gefolgt von einer Fragmentierungsreaktion erklärt werden kann. Die Struktur von 7 wurde durch Analysen und spektrale Daten bestimmt (vgl. exper. Teil). 7 bildete sich auch bei der Photolyse des 2H-Azirins 1a in Gegenwart von α-Acetoxy-acrylonitril (8, 54 % Ausbeute). Das postulierte Zwischenprodukt 9 konnte nicht isoliert werden. Im ^{13}C-NMR.-Spektrum von 7 absorbiert C(3) bei 143,7 , C(4) bei 133,7 und C(2) bei 82,2 ppm. C(2) erscheint als d mit einer Kopplung von 8,1 Hz zu H-C(4).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Alkoxyäthylene nur dann mit dem photochemisch aus 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) gebildeten Benzonitril-isopropylid (2a) Cycloadditionen eingehen, wenn sie durch elektronenanziehende Substituenten wie z.B. Nitril- oder Äthoxycarbonylgruppen am β-Kohlenstoffatom "aktiviert" sind ("push-pull"-Olefine). Die Addition erfolgt in allen aufgeführten Beispielen regiospezifisch. Die Additionsrichtung ist dabei dieselbe, wie sie bei der Addition von 2a an Acrylonitril und Acrylsäure-methylester beobachetet wurde[1]. Damit kann das

5) Bei der Cycloaddition an Benzonitrilbenzylid (2b) erweist sich Fumarodinitril im Vergleich zu Maleodinitril 82mal, Fumarsäure-diäthylester im Vergleich zu Maleinsäure-diäthylester 42mal reaktiver. Für diese Unterschiede werden sterische Gründe verantwortlich gemacht [1]. Es erscheint deshalb wahrscheinlich, daß im Produkt 4d die Äthoxy- und die Äthoxycarbonylgruppe trans-ständig angeordnet sind.

in [14] vorgeschlagene Modell für den Übergangszustand auch für diese dipolare Cycloaddition verwendet werden (vgl. auch [9] und dort zitierte Literatur).

Olefine vom Typ 3a-d scheinen bisher noch nicht für Cycloadditionen an 1,3-dipolare Verbindungen eingesetzt worden zu sein.[6)] Enoläther reagieren wie erwähnt mit Phenylazid, Benzonitriloxid und Benzonitril-phenylimid, nicht hingegen mit Benzonitrilmethyliden [3-5] (vgl. auch [7]).

2. Cycloadditionen mit 1,4-Chinonen

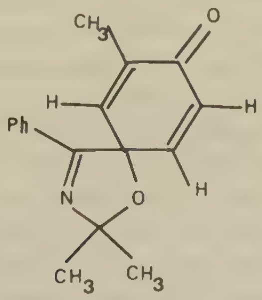
Schon vor einiger Zeit wurde gezeigt, daß 2,3-Diphenyl-2H-azirin (1b) photochemisch mit Benzo- und Naphtho-1,4-chinonen unter Bildung von Isoindol- bzw. Benzo[f]isoindoldionen reagiert (vgl. Teil I, Schema 8)[15]. Für die Bildung der Isoindoldione ist ein 2H-Azirin erforderlich, das am C(2) mono-substituiert ist. In keinem der untersuchten Fälle wurde eine Addition des Benzonitrilbenzylids (2b) an die C,O-Doppelbindung des Chinonsystems beobachtet.

Die Anwendung der Grenzorbitaltheorie auf die 1,3-dipolare Cycloaddition von Benzonitril-methyliden mit α,β-ungesättigten Systemen (vgl. Diskussion, Teil I) oder im speziellen mit 1,4-Chinonen führt zu folgenden Voraussagen: Beim Übergang Benzonitril-benzylid (2b) → Benzonitril-isopropylid (2a) erfolgt eine Absenkung

6) Von diesen Verbindungen scheinen auch keine Ionisationspotentiale bekannt zu sein, die nach Sustmann [6] eine halbquantitative Reaktivitätseinstufung ermöglichen würden (vgl. auch [13]).

der Energie des HOMO's und eine Erhöhung derjenigen des LUMO's. Für 2a würde somit die Energiedifferenz zwischen $HOMO_{Ylid}$ und $LUMO_{C,C\text{-}Doppelbindung}$ größer werden, d.h. beim Übergang 2b → 2a ist eine Abnahme der Reaktivität der C,C-Doppelbindung des Chinonsystems zu erwarten [16]. Aufgrund des teilweise unterschiedlichen Reaktionsverhaltens von 2a und 2b gegenüber α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen (vgl. Teil I dieser Dissertation) erschien beim Übergang von 2b zu 2a eine Änderung der Periselektivität der Cycloaddition mit 1,4-Chinonen möglich. Nachstehend werden die Ergebnisse der Photolyse von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Gegenwart von 1,4-Benzo- und Naphthochinonen diskutiert.

Die Bestrahlung einer $2{,}66 \times 10^{-2}$ M benzolischen Lösung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Gegenwart eines 1,3 fachen Überschusses an 2-Methyl-1,4-benzochinon (10) mit Licht der Wellenlänge 280 bis 350 nm ergab als einziges Produkt 2,2,6-Trimethyl-4-phenyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5]deca-3,6,9-trien-8-on (13) in 17,5 % Ausbeute (Schema 3). Die Struktur von 13 wurde durch die spektralen Daten und die Elementaranalysen gesichert (Tab. 1 und exper. Teil). Aus dem ^{1}H-NMR.-Spektrum folgt, daß sich in 13 die Methylgruppe an C(6) und nicht an C(7) (Struktur 13A) befindet: Die Protonen an C(9) und C(10) bilden ein AB-



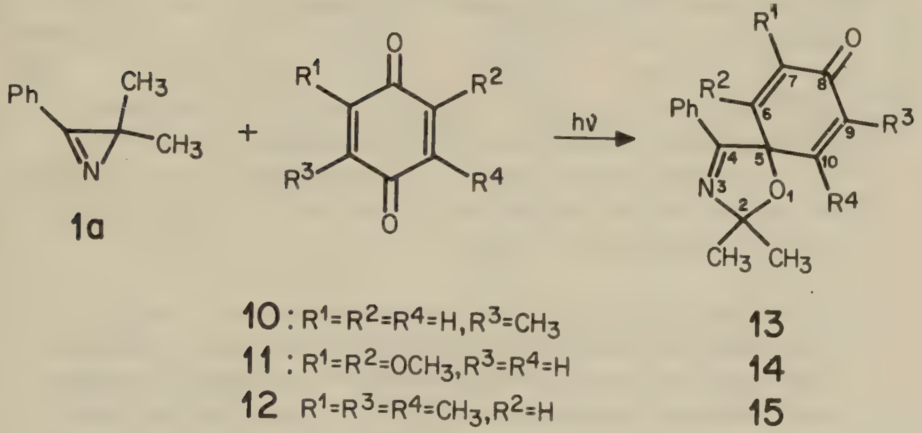
13 A

System, wobei H-C(10) bei 6,84 ppm als d ($^{3}J(AB)$ = 10) und H-C(9) bei 6,29 als d x d ($^{3}J(AB)$ = 10, ^{4}J = 2) absorbieren. H-C(7) erscheint teilweise überdeckt von der Absorption von H-C(9) bei 6,34-6,24 ppm als schmales m. Die berechnete chemische Verschiebung der zur Carbonylgruppe β-ständigen Protonen ist 6,67 ppm und für die α-städigen Protonen 6,04 ppm [17]. Gegen die Stuktur 13A spricht, daß im Spektrum des Photoproduktes nur ein Proton bei tieferem Feld (δ = 6,84 ppm) absorbiert. In 13A sollte außerdem für die bei tieferem Feld absorbierenden Protonen eine ^{4}J-Kopplung (W-Kopplung) von ca. 1-2 Hz zwischen H-C(6) und H-C(10) auftreten. Die isolierte Verbindung 13 weist aber eine Aufspaltung der Vinylprotonen-Signale bei höherem Feld auf, wie sie für eine Kopplung zwischen H-C(7) und H-C(9) in 13 typisch ist (vgl. [18]). Die Methylgruppe an C(6) erscheint als d (J = 1) bei 1,94 ppm. In einem Doppelresonanzexperiment ließ sich dieses durch Einstrahlen bei 6,22 ppm (H-C(7)) zu einem s reduzieren.

Die Photolyse von 1a in Gegenwart von 2,3,5-Trimethyl-1,4-benzochinon (12) bzw. 2,6-Dimethoxy-1,4-benzochinon (11) lieferte ebenfalls die Addukte an die C,O-Doppelbindung; nämlich 2,2,6,7,10-Pentamethyl-4-phenyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5]deca-3,6,9-trien-8-on (15; 26 %) bzw. 7,9-Dimethoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5]deca-3,6,9-trien-8-on (14; 31,5 %) (Schema 3). Die Struktur der Verbindungen 14 und 15 steht im Einklang mit den spektralen Daten. Eine Bestätigung der Spiro-oxazolinstruktur von 15 liefert das ^{13}C-NMR.-Spektrum: C(8) absorbiert bei 184,6 ppm, was für kreuzkonjugierte para-Cyclohexadienone den Erwartungen entspricht (typischer Bereich 185 $\pm$ 1 ppm, [19], vgl. auch [20]). C(4) absorbiert im üblichen Bereich bei 163,6 ppm (vgl. z.B.[14]), die beiden zur Carbonylgruppe β-ständigen C(6) und C(10) bei 154,4 bzw. 148,8 ppm, also wie erwartet bei tieferem Feld als die α-ständigen C(7) und C(9), die eine chemische Verschiebung von δ = 129,9 bzw. 128,3 ppm aufweisen (vgl. 19,21). Das mit einer Methylgruppe substituierte α-C-Atom absorbiert erwartungsgemäß (vgl. [21]) bei höheren ppm-Werten als C(9), das bei 128,3

ppm als d auftritt. Die chemische Verschiebung von 109,9 ppm ist für C(2) in 3-Oxazolinen typisch (vgl. z.B. [14]), ebenso wie 91,2 ppm für das Spiro-C-Atom C(6) (vgl. z.B. [22]). Die Methylgruppen-C-Atome an C(2) absorbieren bei 28,91 bzw. 28,41 ppm, jenes an C(10) bei 20,95 ppm und diejenigen an C(6) und C(7) bei 17,33 bzw. 11,43 ppm.

Schema 3



An welche der beiden Carbonylgruppen des Chinonsystems die Addition erfolgte, läßt sich wiederum anhand des ^{1}H-NMR.-Spektrums des Cycloadduktes entscheiden: das Proton an C(9) absorbiert bei 6,11 ppm als qa-ähnliches Signal mit einer Kopplung ^3J = 1 zu CH_3-C(10). Ein Proton an C(10) wäre nach tieferem Feld verschoben (berechnete chemische Verschiebung: δ = 6,68 ppm [17]). Die getroffene Zuordnung wird durch die beobachteten Kopplungen

bestätigt: das α-C-Atom C(9) tritt bei 128,3 ppm als d auf. Da die zur Carbonylgruppe α- und β-ständigen C-Atome im ^{13}C-NMR.-Spektrum aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen eindeutig zuzuordnen sind, ist damit die Struktur 15 gesichert.

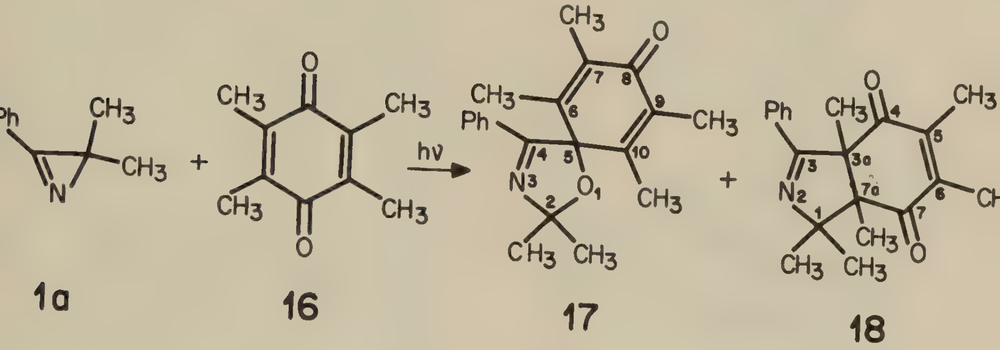
Die Struktur des Spiro-oxazolins 14 folgt wiederum aus dem ^{1}H-NMR.-Spektrum: die Protonen an C(6) und C(7) absorbieren bei 5,55 ppm als s, was gut übereinstimmt mit dem rechnerisch ermittelten Wert von δ = 5,61 ppm. Im Falle der Addition an die sterisch stärker abgeschirmte Carbonylgruppe befänden sich die Protonen in α-Stellung zur C,O-Doppelbindung und müßten bei höherem Feld (berechnete chemische Verschiebung: ca. δ = 4,99 ppm) absorbieren.

Die Addition von 2a erfolgt in 10 und 12 an die sterisch stärker abgeschirmte Carbonylgruppe; im 2,6-Dimethoxychinon (11) ist die Carbonylgruppe zwischen den beiden Methoxygruppen offenbar sterisch so sehr abgeschirmt, daß die Addition von 2a an die andere C,O-Doppelbindung erfolgt.

Die Photolyse einer 2,27 x 10^{-2} M benzolischen Lösung von 1a in Gegenwart von 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-benzochinon (16) während 3 Std. ergab 14 % 2,2,6,7,9,10-Hexamethyl-4-phenyl-1-oxa-3-azaspiro[4,5]deca-3,6,9-trien-8-on (17), d.h. das Produkt der Addition an die C,O-Doppelbindung und 46 % 1,1,3a,5,6,7a-Hexamethyl-3-phenyl-3a,7a-dihydro-1H-isoindol-4,7-dion (18, Schema 4, exper. Teil), das Addukt an die C,C-Doppelbindung. Die Struktur der Verbindungen 17 und 18 steht im Einklang mit den spektralen Daten (Tab. 1) und den Elementaranalysen. Die Spiro-3-oxazolinstruktur von 17 folgt aus dem ^{13}C-NMR.-Spektrum: C(2) absorbiert bei 109,4 ppm und C(5) bei 91,6 ppm, d.h. im typischen Bereich (vgl. [14,22]). Im ^{1}H-NMR.-Spektrum absorbieren die 6 Methylgruppen an C(2), C(6), C(7), C(9) und C(10) bei 1,93, 1,82 und 1,69 ppm erwartungsgemäß als drei s im Verhältnis 1:1:1. Im Massenspektrum von 17 treten neben dem Molekularionenpik (M^+, m/e 309) als

wichtigste Fragmentionenpike m/e 206 ($M^+ - C_6H_5CN$), sowie $C_6H_5CN(CH_3)_2^+$ (m/e 145), $C_6H_5CNH^+$ (m/e 104) und $C_6H_5^+$ (m/e 77), die aus dem Azirinteil stammen, auf.

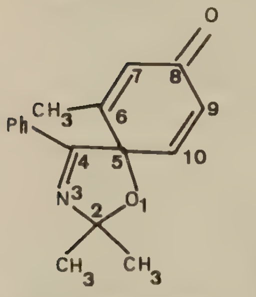
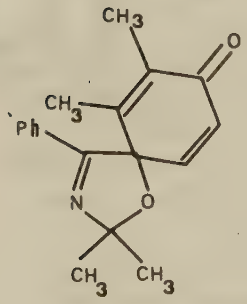
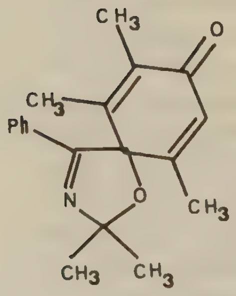
Schema 4



Im [1]H-NMR.-Spektrum des 1H-Isoindols 18 absorbieren bei 7,6-7,2 ppm zwei und bei 7,2-6,9 ppm drei aromatische Protonen jeweils als m; bei 1,75 ppm CH_3-C(3a), die durch den Anisotropieeffekt der Phenylgruppe nach tieferem Feld verschoben ist, als s, CH_3-C(5) und -C(6) und die geminalen CH_3-C(2) bei 1,64, 1,35 und 1,33 ppm , sowie die Protonen der Methylgruppe an C(7a) bei 0,7 ppm. Im Massenspektrum treten neben dem Molekularionenpik (M^+, m/e 309) nur die üblichen aus dem Azirinteil stammenden Fragmentionenpike auf.

Die Bestrahlung von 1a in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,4-benzochinon (19) führte zu drei Produkten: 2,2,6,7-Tetramethyl-4-phenyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5]deca-3,6,9-trien-8-on (20, 9 %), 1,1,5,6-Tetramethyl-3-phenyl-1H-isoindol-4,7-dion (22, 9,5 %) und 4,7-Dihydroxy-1,1-dimethyl-3-phenyl-1H-isoindol (21, 17 %,

Tabelle 1. Spektrale Daten der Spiro-3-oxazoline

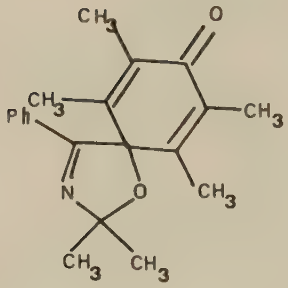
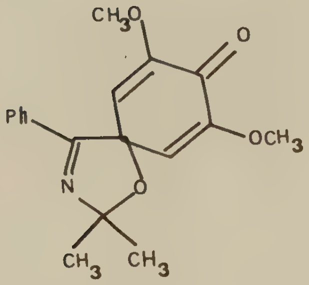
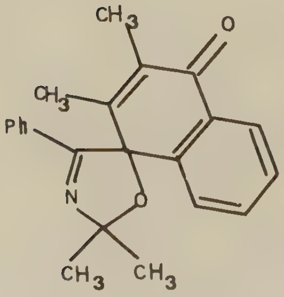
Verbindung	UV.(EtOH) λ_{max}(nm) (log ϵ)	IR.($CHCl_3$)	^{1}H-NMR.(100MHz)[a)] aromat. H
 13	248 (4,26)	1668,1652 (C=C, 1637 und C=O, 1624 C=N) 1600, 1577 (Phe- und 1492 nyl) 1446 (δas CH_3) 1387 1376 ($C(CH_3)_2$) 1362	8,0-7,7;m (2 H) 7,6-7,2;m (3 H)
 20	245 (4,27)	1669, 1640 (C=C, 1629 und C=O 1622 C=N) 1581 (Phenyl) 1498 1452 (δas CH_3) 1382 1373 (Sch)($C(CH_3)_2$) 1368	8,0-7,65;m (2 H) 7,55-7,15;m (3 H)
 15	245 (4,26)	1670,1630 (C=C, 1626(Sch) C=C, C=N) 1579 (Phenyl) 1495 1447 (δas CH_3) 1380 ($C(CH_3)_2$) 1365	8,05-7,60;m (2 H) 7,45-7,10;m (3 H)

a) s. Fußnote 1).

CH_3-C(2)	Substituenten an C(6) und C(10)	Substituenten an C(7) und C(9)
1,75; s (3 H) 1,72; s (3 H)	1,94;d, $J \approx 1$ (CH_3) 6,84; AB-System, $J_{AB} \approx 10$ (1 H)	6,37; Teil eines AB-Systems, $J \approx 2$ H-C(9) 6,34-6,24;m H-C(7) und H-C(9)
1,92 (3H), 1,79 (3H), 1,68 (3H) und 1,63 (3 H); 4 s[b)]	6,67; AB-System, $J_{AB} \approx 10$ (1 H)	6,21; AB-System, $J_{AB} \approx 10$ (1 H)
1,88 (6 H), 1,83 (3 H), 1,70 (6 H); 3 s[c)]		6,11; qa, J = 1 (1 H)

b) 4 s für 2 CH_3-C(2) und je 1 CH_3-C(6) und C(7).

c) 3 s für 2 CH_3-C(2) und je 1 CH_3-C(6), C(7) und C(10).

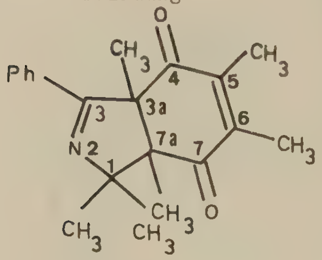
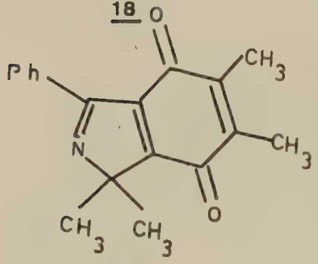
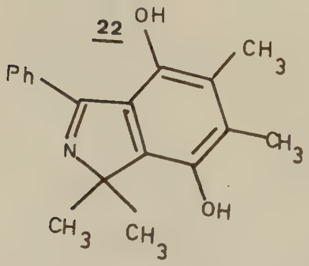
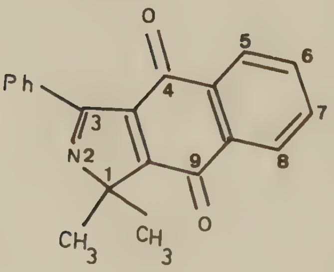
Verbindung	UV.(EtOH) λmax(nm) (log ε)	IR.($CHCl_3$)	^{1}H-NMR.(100MHz)[a)] aromat. H
 **17**	244 (4,24)	1680 (C=O, 1640 C=C, 1630 C=N) 1582 (Phenyl) 1498 1452 (δas CH_3) 1382 ($C(CH_3)_2$) 1370	7,80-7,60;m (2 H) 7,45-7,20;m (3 H)
 **14**	282 (Sch) (3,62) 246 (4,43)	2842 (OCH_3) 1658, (C=O, 1630 C=C, 1600 C=N) 1495 (Phenyl) 1460 (δas CH_3) 1449 1378 1360 ($C(CH_3)_2$)	8,0-7,65;m (2 H) 7,55-7,05;m (3 H)
 **26**	276 (Sch) (3,94) 248 (4,33)	1655,1650 (C=O, 1638,1624 C=C, C=N) 1597,1579 (Phenyl) 1494 1454 (δas CH_3) 1448 1378 ($C(CH_3)_2$) 1365	8,30-8,10;m (1 H) 7,70-7,0;m (9 H)

a) s. Fußnote 1).

CH_3-C(2)	Substituenten an C(6) und C(10)	Substituenten an C(7) und C(9)
1,93,(6 H), 1,82 (6 H), 1,69 (6 H); 3 s (18 H)[d]		
1,68; s (16 H)	5,55; s (2 H)	3,65;s (2 OCH_3)
2,05 (3 H), 1,93 (3 H) und 1,72 (6 H); 3 s (4 CH_3)[e]		

d) 3 s für 2 CH_3-C(2) und je 1 CH_3-C(6), C(7), C(9) und C(10).
e) 3 s für 2 CH_3-C(2) und je 1 CH_3-C(6) und C(7).

<u>Tabelle 2.</u> Spektrale Daten der 1H-Isoindolabkömmlinge

Verbindung	UV. (EtOH) λ_{max} (nm) (log ϵ)	IR. ($CHCl_3$) (cm^{-1})
 **18**	328 (3,06) 252 (3,82)	1683, 1680, 1637, 1632 ($C=O, C=C, C=N$) 1598, 1578, 1493 (Phenyl) 1442 (δas CH_3) 1379, 1364 ($C(CH_3)_2$)
 **22**	345 (2,73) 261 (4,17) 229 (4,16)	1688, 1669, 1654, 1629 ($C=C$, $C=O$, $C=N$) 1605, 1593, 1574, 1492 (Phenyl) 1450 (δas CH_3)
 **21**	332 (3,57) 267 (3,88) 241 (4,12)	3612, 3558 (OH) 1611 ($C=N$) 1496 (Phenyl) 1449 (δas CH_3)
 **24**	340 (3,49) 273 (4,15) 267 (4,19) 255 (4,28) 249 (4,30) 231 (4,31)	1671, 1660, 1655 ($C=O, C=C$, $C=N$) 1606, 1595, 1576, 1488 (Phenyl) 1445 (δas CH_3)

^{1}H-NMR.(100 MHz)[a)] aromat. H	Signale der Methylgruppen
7,60-7,20; m (3 H) 7,20-6,90; m (2 H)	1,75, 1,64 (6H), 1,35, 1,33, 0,70; 5s (6 CH_3)
8,05-7,75; m[b)] (2 H) 7,55-7,25; m (3 H)	2,05 und 1,56; 2 s (je 2 CH_3)
8,0-7,6; m[c)] (2 H) 7,5-7,2; m (3 H)	2,17 (3 H), 2,13 (3 H) und 1,54 (6 H); 3 s (4 CH_3)
8,30-7,35; m (9 H)	1,63; s (2 CH_3)

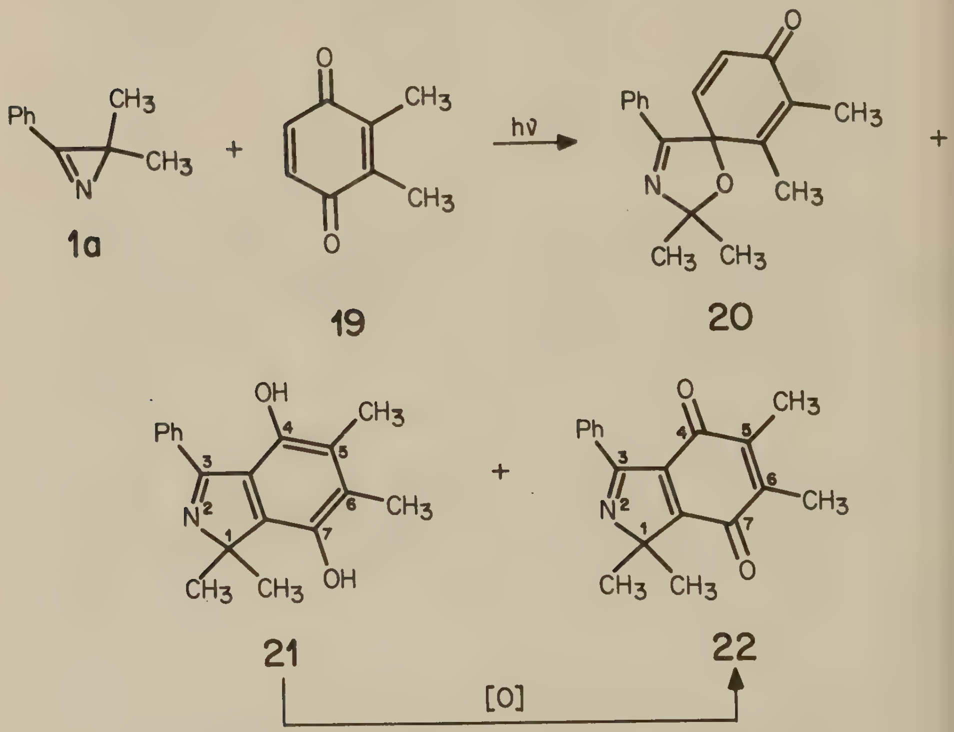
a) s. Fußnote 1).

b) Lösungsmittel: CCl_4.

c) Lösungsmittel: Aceton-d_6.

Schema 5). Die spektralen Daten aller drei Produkte stehen mit den vorgeschlagenen Strukturen im Einklang (Tab. 1 und 2, exper. Teil). Im ^{1}H-NMR.-Spektrum von 20 erscheinen die Protonen an C(10) und C(9) als AB-System bei 6,67 bzw. 6,21 ppm mit $^{3}J(AB)$ = 10. Das bicyclische Phenol 21 weist im UV.-Spektrum (Äthanol) Absorp-

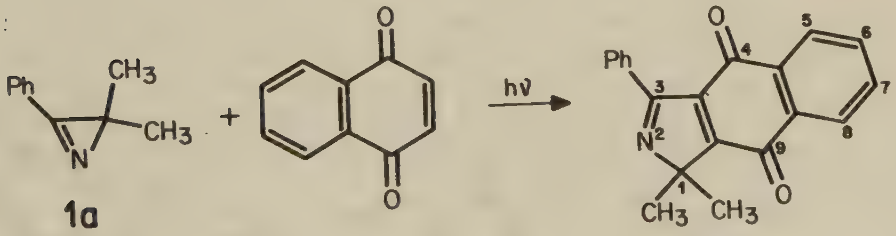
Schema 5



tionsmaxima bei 332 (3,57), 267 (3,88) und 341 (4,12) auf. Beim Versetzen der äthanolischen Lösung von 21 mit Kaliumhydroxid erfolgt eine bathochrome Verschiebung der Absorptionen von 241 nm auf 244 nm und von 332 auf 360 nm, hervorgerufen durch die Bildung des Phenolations [23]. Das kurzwellige Maximum wird dabei

hyperchrom verschoben, das langwelligere hypochrom (vgl. [23]). Im IR.-Spektrum absorbiert die phenolische OH-Gruppe bei 3612 und 3558 cm^{-1}. Im Massenspektrum tritt neben dem intensiven Molekularionenpik (M^+, m/e 281) als Basispik M^+-15 (m/e 266) auf. Decarbonylierung dieses Fragmentionenpiks liefert als weiteren intensiven Pik m/e 238. Von den üblichen aus dem Azirinteil stammenden Fragmentionenpiken ist nur der bei m/e 77 ($C_6H_5^+$) intensiv. Das bicyclische Phenol 21 ist durch Luftoxydation auf der Kieselgelplatte in das 1H-Isoindoldion 22 überführbar. Im UV.-Spektrum (Äthanol) absorbiert 22 bei 345 (2,73), 261 (4,17) und 219 (4,16) nm. Im IR.-Spektrum (Chloroform) treten bei 1688, 1669, 1654 und 1629 die Banden für die C,O-, C,C- und C,N-Doppelbindungen auf. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum absorbieren bei 8,05-7,75 ppm zwei und bei 7,55-7,25 ppm drei aromatische Protonen jeweils als m. Die Methylgruppenprotonen des Chinonteils erscheinen bei 2,05 ppm und die geminalen an C(2) bei 1,56 ppm jeweils als s. Im Massenspektrum treten neben dem intensiven Molekularionenpik (M^+, m/e 279) als intensive Fragmentionenpike M^+-1 (m/e 278), M^+-15 (m/e 264), M^+-C_6H_5CN (m/e 176), $C_6H_5CNH^+$ (m/e 104), C_6H_5CN (m/e 103) und $C_6H_5^+$ (m/e 77) auf (vgl. [24]).

Schema 6

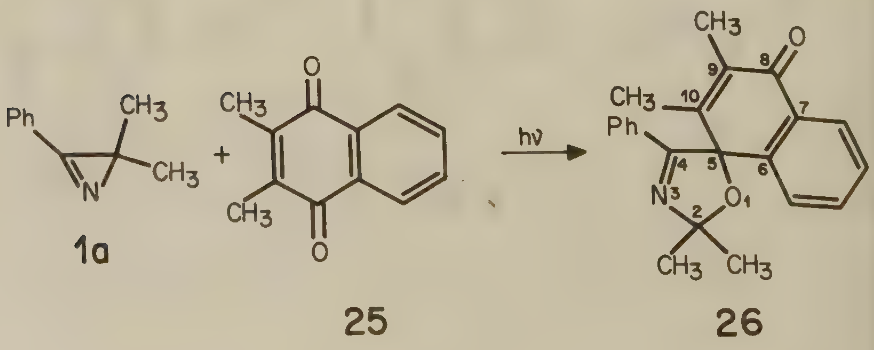


1a 23 24

Bei der 8stdg. Photolyse von 1a in Gegenwart eines Überschusses von Naphthochinon (23) entstand als einziges Produkt in 26 % Ausbeute 1,1-Dimethyl-3-phenyl-1H-benzo[f]isoindol-4,9-dion (24) (Schema 6). Die Struktur von 24 steht im Einklang mit den spektralen Daten und den Elementaranalysen (Tab. 2 und exper. Teil). Im UV.-Spektrum (Äthanol) tritt bei 340 nm (log ϵ = 3,49) die für ein 1,4-Naphthochinonsystem typische langwellige Absorption auf [23]. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum absorbieren die neun aromatischen Protonen bei 8,30-7,35 ppm als m und die sechs Methylprotonen bei 1,63 ppm als s. Im ^{13}C-NMR.-Spektrum erscheinen C(4) und C(9) bei 181,4 bzw. 180,4 ppm, das zur Carbonylgruppe β-ständige C-Atom bei 170,9 ppm, C(3) bei 167 ppm, die aromatischen und das verbleibende olefinische C-Atom im Bereich 138,2-126,3 ppm, C(2) bei 78,2 ppm und weiterhin die C-Atome der Methylgruppen bei 23,6 ppm. Außerdem ließ sich im ^{13}C-NMR.-Spektrum die quarternäre Natur von C(4) und C(5) nachweisen.

Die Photolyse einer 2,5 x 10^{-2} M benzolischen Lösung von 1a in Gegenwart von 2,3-Dimethylnaphthochinon (25) während 4 Std. ergab in 44 % Ausbeute als einziges Produkt 2,2,9,10-Tetramethyl-4-phenyl-6,7-benzo-1-oxa-3-aza-spiro[4,5] deca-3,6,9-trien-8-on (26) (Schema 7). Die 3-Oxazolinstruktur von 26 folgt wiederum

Schema 7



aus dem ^{13}C-NMR.-Spektrum: C(2) absorbiert bei 109,3 ppm, das heißt im typischen Bereich für C(2) von 3-Oxazolinen, bei 183,2 ppm absorbiert das Carbonyl-C-Atom, bei 164,7 ppm C(4) und bei 148,5 ppm das zur Ketogruppe β-ständige C(10).

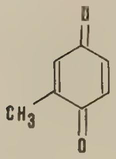
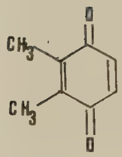
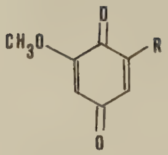
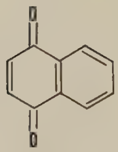
Diskussion

Wie bei den offenkettigen α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen zeigen Benzonitril-benzylid (2b) und Benzonitril-isopropylid (2a) teilweise unterschiedliches Verhalten gegenüber 1,4-Chinonen. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse einiger dieser Cycloadditionen nochmals zusammengestellt. Als einziges untersuchtes 1,4-Chinon liefert 1,4-Naphthochinon (23) sowohl mit 2a als auch mit 2b nur das entsprechende C,C-Addukt. Beim Übergang von 2b → 2a sollte nach Voraussagen, die auf der Grenzorbitalmethode beruhen,[7)] eine Addition an die C,C-Doppelbindung im Vergleich zu derjenigen an die C,O-Doppelbindung erschwert werden. Dies wird durch das Experiment bestätigt. Im Falle von 2-Methyl-1,4-benzochinon (10) erfolgt z.B. beim Übergang 2b → 2a eine Umkehrung der Perispezifität von der C,C- zur C,O-Addition, bei 2,3-Dimethyl-1,4-benzochinon (19) findet man neben den C,C-Addukten beträchtliche Mengen an C,O-Addukt für 2a. Während mit 2b Cycloadditionen offenbar nur an eine unsubstituierte C,C-Doppelbindung des Chinonsystems möglich sind [15], ist für 2a die Cycloaddition an die substituierte C,C-Doppelbindung möglich (vgl. Addition an 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-benzochinon (16)). Der 1,3-Dipol 2a zeigt jedoch mit Ausnahme der Reaktion mit Naphthochinon eine ausgeprägte Neigung zur Bildung der C,O-Addukte.[8)] Die Periselektivität der

7) Vgl. Diskussion in Teil I dieser Dissertation.

8) Der gleiche Gang wird beim Übergang 2b → 2a bei den Cycloadditionen mit Vinylphosphonaten und Vinylphosphoniumsalzen (s. Diskussion Teil I dieser Dissertation) beobachtet.

Tabelle 3. Cycloadditionen von Benzonitrilisopropylid (2a) und Benzonitril-benzylid (2b) an 1,4-Chinone

	Benzonitril-isopropylid (2a)[a]		Benzonitril-benzylid (2b)[a)b)]	
1,4-Chinon	% C,C-Addition	% C=O	% C,C-Addition	% C=O
	-	17,5	42	-
	26,5[c)]	9	36	-
	-	31,5[d)]	33[e)]	-
	26	-	36	-

a) Ausbeute an isoliertem Material.

b) Die Resultate der Additionen von 2b sind [15] entnommen.

c) Produkte der C,C-Addition sind 21 (17 %) und 22 (9,5 %).

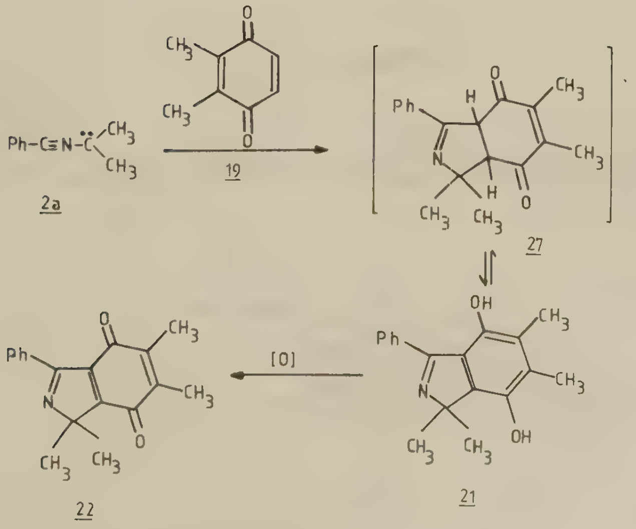
d) R = OCH_3.

e) R = H.

Cycloaddition ist offenbar stark von Substituenteneinflüssen abhängig, wobei Alkylreste erwartungsgemäß die Reaktivität der C,C-Doppelbindung herabsetzen. So bildet sich z.B. mit 2,3-Dimethyl-1,4-naphthochinon (25) nur das C,O-Addukt, während im unsubstituierten Naphthochinon (23) ausschließlich C,C-Addition gefunden wurde. Dieser Befund muß, wie im Falle der offenkettigen α,β-ungesättigten Ketone und Aldehyde, mit der sterischen Hinderung der C,C-Addition erklärt werden (Teil I dieser Dissertation).

Die primären Addukte von 2b an die C,C-Doppelbindung der 1,4-Chinone konnten nicht isoliert werden [15]. Bei Verwendung von Benzonitril-isopropylid (2a) konnten die entsprechenden Zwischenprodukte jedoch isoliert werden. Damit wird der vorgeschlagene Mechanismus für die Produktbildung bei der Addition von Benzonitrilbenzyliden und Benzonitriloxiden an 1,4-Chinone [25] bestätigt. In Schema 8 ist dieser für die Bildung von 1,1,5,6-Tetramethyl-3-phenyl-1H-isoindol-4,7-dion (22) aufgeführt: Durch 1,3-dipolare

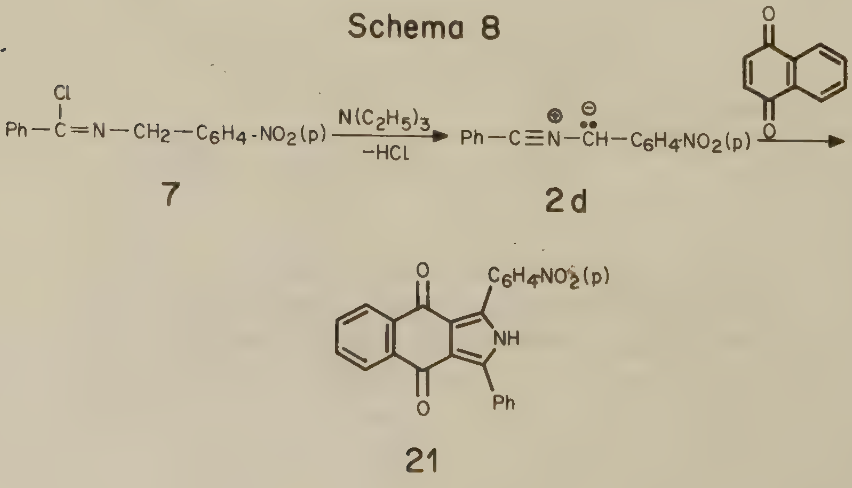
Schema 8



Cycloaddition des Benzonitril-isopropylids (2a) an 2,3-Dimethylchinon (19) entsteht das Primäraddukt 27, das zum Hydrochinon 21 aromatisiert. Letzteres wird durch Oxydation mit Luftsauerstoff in 22 übergeführt. Das Hydrochinon 21 und das Oxydationsprodukt 22 wurden aus der Bestrahlungslösung von 1a mit 19 isoliert. Das Hydrochinon 21 wurde in einem Kontrollversuch durch Oxydation mit Luftsauerstoff in 22 übergeführt. Das Primärprodukt 27 ließ sich zwar nicht isolieren, jedoch wurde beim 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-benzochinon (16) das 27 entsprechende C,C-Addukt 18 in guten Ausbeuten erhalten.

In der Literatur sind nur wenige Beispiele für 1,3-dipolare Cycloadditionen an 1,4-Chinone beschrieben. So reagieren Chinone thermisch mit Aziden [27], Diazomethan [27] und anderen Diazoverbindungen [17,28], sowie mit Benzonitriloxid [25] unter Addition an die C,C-Doppelbindung. Huisgen und Mitarbeiter [7] haben die in 11 % Ausbeute verlaufende Synthese von 1-(4-Nitrophenyl)-3-phenylbenzoisoindol-4,9-dion (29) durch Reaktion des Benzonitril-4-nitrobenzylids (2c) mit 1,4-Naphthochinon (23) beschrieben (vgl. auch Schema 8 im ersten Teil dieser Dissertation). Der Dipol 2c wurde dabei durch Abspaltung von HCl aus N-(4-Nitrobenzyl)-benzimidoylchlorid (28) mit Triäthylamin in Äther erzeugt (Schema 9).

Schema 8



Die voranstehend beschriebene photochemisch induzierte Cycloaddition von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) an 1,4-Chinone stellt das erste Beispiel der Addition eines 1,3-Dipols an die C,O-Doppelbindung eines Chinons dar.

B. EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Bemerkungen.- Siehe Teil I. IR.- und ^{1}H-NMR.-Spektren in CCl_4 bei den Enolätheraddukten bzw. in $CHCl_3$ und $CDCl_3$ bei den Addukten an die 1,4-Chinone. Die präparativen Bestrahlungen wurden in halbzylindrischen Quarzgefäßen [29] mit Lampen vom Typ TQ 150 (Quarzlampengesellschaft m.b.H. Hanau) und HPK 125 (Philips) unter Argon hinter einem Pyrexfilter durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Benzol verwendet. Bei den Bestrahlungsversuchen in Gegenwart der 1,4-Chinone wurde eine im Bereich 250-350 nm durchlässige Nickel-/Kobaltsulfat-Filterlösung (Schichtdicke 1 cm) [30] verwendet. Die verwendeten 1,4-Chinone wurden entweder von der Fluka AG, Buchs bezogen und vor Gebrauch umkristallisiert bzw. im Hochvakuum sublimiert oder nach den in der Literatur angegebenen Verfahren synthetisiert (2,3-Dimethyl-1,4-benzochinon (19)[31], 2,6-Dimethoxy-1,4-benzochinon (11)[32], 2,3,5-Trimethyl-1,4-benzochinon (12)[33], 2,3-Dimethyl-1,4-naphthochinon (25)[34]).

1. Cycloadditionen mit "push-pull"-Olefinen

1.1. 3-Äthoxy-5,5-dimethyl-2-phenyl-1-pyrrolin-4,4-dicarbonitril (4a).- 290 mg (2mmol) des Azirins 1a ($c = 2,5 \times 10^{-2}$ M) und 244 mg (2 mmol) Äthoxymethyliden-malonodinitril wurden während 5 Std. in Benzol bestrahlt.[9] Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels präp. DC. (Hexan/Äther 9:1) gereinigt und das Produkt 4a bei 130°/0,5 Torr als gelbes Öl destilliert. Ausbeute 370 mg (69 %). - UV.: λ(max) 249 (4,17).- IR.: 2250 (CN), 1630 (C=N), 1580 (Aromat), 1452 (δas CH_3), 1392 und 1374 ($C(CH_3)_2$).- ^{1}H-NMR.: 7,85-8,6 (m, 2 aromat. H); 7,5-7,2 (m, 3 aromat. H); 5,25 (s, H-C(3)); 4,3-3,7 (m, OCH_2CH_3); 1,62

9) Bestrahlungen in 1,2-Dimethoxyäthan und Acetonitril lieferten das Photoprodukt 4a in unveränderten Ausbeuten.

(s, 2 CH_3-C(5)); 1,31 (t, J = 7, OCH_2CH_3).- ^{13}C-NMR.: 165,2 (C(2)); 131,5-128,1 (aromat. C); 114,0 und 111,8 (2 CN-C(4)); 91,5 (C(3)); 76,8 (C(5)); 69,4 (OCH_2CH_3); 48,25 (C(4)); 27,8 und 26,3 (2 CH_3-C(5)).- MS.: 267 (M^+, 2), 250 (2), 222 (2), 196 (3,5), 195 (3,5), 145 (100), 104 (44), 103 (8), 77 (11).

$C_{16}H_{17}N_3O$	Ber.	C 71,89	H 6,41	N 15,72 %
(267,33)	Gef.	C 72,08	H 6,45	N 15,89 %

1.2. 3-Äthoxy-3,5,5-trimethyl-2-phenyl-1-pyrrolin-4,4-dicarbonitril (4b)

290 mg (2 mmol) 1a (c = 2,5 x 10^{-2} M) und 272 mg (2 mmol) 1-Äthoxyäthyliden-malonodinitril wurden 6 Std. bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde 4b bei 110°/0,1 Torr als gelbes Öl destilliert. Ausbeute 420,8 mg (75 %).- UV.: λ(max) 247 (4,12).- IR.: 2250 (CN), 1630 (C=N), 1580 (Aromat), 1450 (δas CH_3), 1382 und 1371 ($C(CH_3)_2$).- ^{1}H-NMR.: 8,05-7,65 (m, 2 aromat. H); 7,45-7,05 (m, 3 aromat. H); 4,1-3,55 (m, OCH_2CH_3); 1,84, 1,74 und 1,57 (3 s, CH_3-C(3) und 2 CH_3-C(5)); 1,42 (t, J = 7, OCH_2CH_3).- MS.: 281 (M^+, 0,2), 250 (2), 236 (2), 221 (2), 210 (2), 209 (2), 195 (2), 145 (100), 104 (73), 103 (15), 77 (14).

$C_{17}H_{19}N_3O$	Ber.	C 72,57	H 6,80	N 14,93 %
(281,35)	Gef.	C 72,67	H 6,75	N 15,15 %

1.3. 3-Äthoxy-5,5-dimethyl-2-phenyl-1-pyrrolin-4,4-dicarbonsäure-diäthylester (4c)

290 mg (2 mmol) 1a (c = 2,5 x 10^{-2} M) und 432 mg (2 mmol) Äthoxymethyliden-malonsäurediäthylester wurden während 5 Std. bestrahlt und der Ansatz wie üblich aufgearbeitet (präp. DC. Hexan/Äther 5:2). Das Produkt 4c wurde bei 120°/0,5 Torr als gelbliches Öl destilliert, erstarrte nach Zugabe von Hexan/Äther 9:1 und wurde aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert, Smp. 64,8-65,9°; Ausbeute 471,5 mg (65 %).- UV.: λ(max) 242 (4,19).- IR.: 1755 und 1732 (Estercarbonyl), 1630 (C=N), 1580 (Aromat), 1450 (δas CH_3), 1382 und 1370 ($C(CH_3)_2$).- ^{1}H-NMR.: 7,85-7,65 (m, 2 aromat. H); 7,45-7,1 (m, 3 aromat. H); 5,46 (s, H-C(3)); 4,4-

3,4 (m, 3 OCH_2CH_3); 1,62 und 1,10 (2 s, 2 CH_3-C(5)); 1,37, 1,22 und 1,16 (3 t, J = 7, 3 OCH_2CH_3; Gesamtintegral von 1,7-1,0: 15 H).- ^{13}C-NMR.: 169,8 (C(2)); 168,2 und 167,1 (2 $CO_2CH_2CH_3$); 133,3-128,0 (aromat. C); 88,0 (C(3)); 72,7 und 72,5 (C(4), C(5)); 67,8 (OCH_2CH_3); 61,5 und 60,9 (2 $CO_2CH_2CH_3$); 26,6 und 25,4 (2 CH_3-C(5)); 15,4 (OCH_2CH_3); 14,0 (2 $CO_2CH_2CH_3$).- MS.: 361 (M^+, 6), 316 (6), 243 (5), 242 (7), 185 (7), 145 (100), 104 (28), 77 (8).

$C_{20}H_{27}NO_5$	Ber.	C 66,46	H 7,52	N 3,87 %
(361,43)	Gef.	C 66,19	H 7,41	N 3,80 %

1.4. 3-Äthoxy-4-cyano-5,5-dimethyl-2-phenyl-1-pyrrolin-4-carbonsäure-äthylester (4d)

290 mg (2 mmol) 1a (c = 2,5 x 10^{-2} M) und 338 mg (2 mmol) (E)-Äthoxymethyliden-cyanessigsäureäthylester (3d)[10] wurden während 6 Std. bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung (präp. DC., Pentan/Äther 3:1) wurde 4d bei 160°/1 Torr als gelbliches Öl destilliert; Ausbeute 437,1 mg (70 %).- UV.: λ(max) 246 (4,02).- IR.: 2250 (CN), 1745 (Estercarbonyl), 1638 (C=N), 1580 (Aromat), 1450 (δ as CH_3), 1390 und 1370 ($C(CH_3)_2$).- ^{1}H-NMR.: 7,9-7,65 (m, 2 aromat. H); 7,45-7,1 (m, 3 aromat.H); 5,34 (s, H-C(3)); 4,26 (qa, J = 7, $CO_2CH_2CH_3$); 4,0-3,5 (m, OCH_2CH_3); 1,66 und 1,26 (2 s, 2 CH_3-C(5)); 1,37 und 1,30 (2t, J = 7, $CO_2CH_2CH_3$ und OCH_2CH_3; Gesamtintegral von 1,8-1,0: 12 H).- ^{13}C-NMR.: 166,9 und 166,6 (C(2) und $CO_2CH_2CH_3$); 131,8-128,0 (aromat. C); 115,0 (CN); 88,6 (C(3)); 76,4 (C(5)); 68,2 (OCH_2CH_3); 63,0 ($CO_2CH_2CH_3$); 60,9 (C(4)); 28,6 und 25,1 (2 CH_3-C(5)); 15,2 und 14,0 (OCH_2CH_3 und

10) ^{13}C-NMR. (Aceton-d_6): 183,2 (C(1')); 172,3 ($CO_2CH_2CH_3$); 122,4 (CN); 95,2 (C(2));83,7 und 70,8 ($CO_2CH_2CH_3$, OCH_2CH_3); 24,5 und 23,5 ($CO_2CH_2CH_3$ und OCH_2CH_3). Im nichtentkoppelten Spektrum wurden die Kopplungen H(C(1')), C(3) zu 9,4 Hz und H(C(1')), C(1) zu 3,1 Hz bestimmt.

$CO_2CH_2CH_3$).- MS.: 314 (M^+,2), 269 (2), 195 (2), 145 (100), 104 (67), 77 (24).

$C_{18}H_{22}N_2O_3$	Ber.	C 68,76	H 7,05	N 8,91 %
(314,38)	Gef.	C 68,56	H 7,03	N 9,07 %

1.5. 2,2-Dimethyl-5-phenyl-2H-pyrrol-3-carbonitril (7)

1.5.1. 80 mg (0,25 mmol) des 1-Pyrrolins 4d wurden mit 5 ml konzentrierter wäßriger Kaliumhydroxidlösung 1,5 Std. im Bombenrohr auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde 7 bei 100°/5 x 10^{-3} Torr destilliert; es erstarrte nach Zugabe von Hexan/Äther 9:1 und zeigte nach Umkristallisation aus demselben Lösungsmittelgemisch einen Smp. von 50,6-51,5°. Ausbeute: 39,8 mg (80 %).- UV.: λ(max) 276 (S, 3,76), 237 (4,17).- IR.: 2222 (CN), 1612 mit Schulter bei 1623 (C=N, C=C), 1580 (Aromat), 1450 (δas CH_3).- ^{1}H-NMR.: 7,95-7,65 (m, 2 aromat. H); 7,45-7,15 (m mit s bei 7,25, 3 aromat. H und H-C(4)); 1,45 (2 CH_3-C(2)).- ^{13}C-NMR.: 167,5 (C(5)); 143,7 (C(3)); 133,7 (C(4)); 132,1-127,5 (aromat. C); 113,5 (CN); 82,2 (C(2)); 23,0 (2 CH_3 an C(2)).- MS.: 196 (M^+,96), 195 (100), 181 (56), 154 (12), 153 (17), 145 (9), 140 (30), 104 (35), 77 (26).

$C_{13}H_{12}N_2$	Ber.	C 79,56	H 6,16	N 14,27 %
(196,25)	Gef.	C 79,53	H 6,21	N 14,26 %

1.5.2. 290 mg (2 mmol) 1a (c = 2,5 x 10^{-2} M) und 222 mg (2 mmol) α-Acetoxy-acrylonitril (8) wurden 5 Std. bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt chromatographisch gereinigt (Kieselgel, MERCK 0,063-0,200 mm mit UV.-Indikator, Benzol/Essigester 9:1). Das 2H-Pyrrol 7 wurde bei 100°/5 x 10^{-3} Torr destilliert und aus Hexan/Äther 9:1 umkristallisiert. Ausbeute 278,5 mg (54,5 %), Smp. 50,6-51,5°. Die spektralen Daten waren identisch mit denjenigen der unter 1.5.1. beschriebenen Substanz.

2. Cycloadditionen mit 1,4-Chinonen

2.1. 2,2,6-Trimethyl-4-phenyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5] deca-3,6,9-trien-8-on (13)

308,4 mg (2,13 mmol) 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) und 600 mg (4,91 mmol) 2-Methyl-1,4-benzochinon (10) wurden in 80 ml Benzol (c_{Azirin} = 2,66 x 10^{-2} M) während 8 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Pentan/Äther 4:1 und anschließend mit Pentan/Äther 7:3 chromatographiert und 13 bei 120°/10^{-3} Torr destilliert. Ausbeute: 99,3 mg (17,5 %).- UV.: λ(max) 248 (4,26).- IR.: 1668, 1652, 1637 und 1624 (C=O, C=C und C=N), 1600, 1577 und 1492 (Aromat), 1446 (δas CH_3), 1387, 1376 und 1362 ($C(CH_3)_2$).- ^{1}H-NMR.: 8,0-7,7 (m, 2 aromat. H); 7,6-7,2 (m, 3 aromat. H); 6,84 (A-Teil eines AB-Systems, J(AB) = 10, H-C(10)); 6,4-6,2 (m mit d bei 6,37, J(H-C(9), H-C(7)) $\approx$ 2, H-C(7) und H-C(9)); 1,94 (d, J(CH_3,H-C(7)) $\approx$ 1, CH_3-C(6)); 1,75, und 1,72 (2 s, 2 CH_3-C(2)); Doppelresonanzexperiment: 6,22 → 1,94 (s).- MS.: kein M^+, 265 (10), 264 (9), 250 (7), 164 (100), 149 (9), 146 (9), 124 (14), 106 (10), 104 (26), 103 (14), 78 (31), 77 (26).

$C_{17}H_{17}NO_2$	Ber. C 76,83	H 6,41	N 5,24 %
(267,33)	Gef. C 76,53	H 6,61	N 5,26

2.2. 7,9-Dimethoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5]-deca-trien-8-on (14)

282,3 mg (1,95 mmol) 1a und 500 mg (2,98 mmol) 2,6-Dimethoxy-1,4-benzochinon (11) wurden in 90 ml Acetonitril (c_{Azirin} = 2,17 x 10^{-2} M) während 5 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Äther/Aceton 9:1 chromatographiert und das Produkt 14 aus Äther umkristallisiert. Man erhielt 191,7 mg (31,5 %) 14 als schwach gelbliche Kristalle vom Smp. 208-210°.- UV.: λ(max) 282 (S, 3,62), 246 (4,43).- IR.: 2842 (OCH_3), 1658, 1630 und 1600 (C=O, C=C und C=N), 1495 (Aromat), 1460 und 1449 (δas CH_3), 1378 und 1360 ($C(CH_3)_2$).- ^{1}H-NMR.: 8,0-7,65 (m, 2 aromat. H); 7,55-7,05 (m, 3 aromat. H); 5,55 (s, H-C(6) und H-C(10));

3,65 (s, 2 OCH_3); 1,68 (s, 2 CH_3).- MS.: 313 (M^+, 2), 294 (4), 256 (5), 209 (14), 208 (100), 169 (15), 168 (9), 145 (12), 105 (32), 104 (11), 77 (14), 69 (26).

$C_{18}H_{19}NO_4$	Ber.	C 68,99	H 6,11	N 4,47 %
(313,34)	Gef.	C 68,99	H 6,18	N 4,48 %

2.3. 2,2,6,7,10-Pentamethyl-4-phenyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5]deca-3,6,9-trien-8-on (15)

296,2 mg (2,04 mmol) 1a (c = 2,27 x 10^{-2} M) und 320 mg (2,13 mmol) 2,3,5-Trimethyl-1,4-benzochinon (12) wurden während 3,5 Std. bestrahlt. Die Photolösung wurde eingeengt und mit Pentan/Äther 3:2 chromatographiert. Das Hauptprodukt wurde bei $130^o/10^{-2}$ Torr als gelbes Öl destilliert; Ausbeute: 154,1 mg (26 %).- UV.: λ(max) 245 (4,26).- IR.: 1670, 1630 und 1626 (Sch) (C=O, C=C und C=N), 1579 und 1495 (Aromat), 1447 (δ as CH_3), 1380 und 1365 ($C(CH_3)_2$).- ^{1}H-NMR.: 8,05-7,6 (m, 2 aromat. H); 7,45-7,1 (m, 3 aromat. H); 6,11 (qa, J 1, H-C(9)); 1,88, 1,83 und 1,70 (3 s im Verhältnis 2:1:2, 2 CH_3-C(2), CH_3-C(6), CH_3-C(7) und CH_3-C(10)).- ^{13}C-NMR.: 184,6 (C(8)); 163,6 (C(4)); 154,4 und 148,8 (C(6) und C(10)); 133,0, 131,5, 128,6 und 127,4 (aromat. C); 129,9 (C(7)); 128,3 (C(9)); 109,9 (C(2)); 91,2 (C(6)); 28,9 und 28,4 (2 $\underline{C}H_3$-C(2)); 20,9 ($\underline{C}H_3$-C(10)); 17,3 und 11,4 ($\underline{C}H_3$-C(6) und $\underline{C}H_3$-C(7)). MS.: 295 (M^+, <1), 192 (38), 145 (84), 134 (41), 122 (22), 106 (45), 105 (31), 104 (100), 103 (36), 91 (55), 77 (66).

$C_{19}H_{21}NO_2$	Ber.	C 77,26	H 7,17	N 4,74 %
(295,37)	Gef.	C 77,17	H 7,20	N 5,01 %

2.4 Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Gegenwart von 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-benzochinon (16)

296,3 mg (2,04 mmol) 1a und 400 mg (2,44 mmol) 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-benzochinon (16) wurden in 90 ml Benzol (c_{Azirin} = 2,27 x 10^{-2} M) während 3 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Pentan/Äther 4:1 chromatographiert.

Die vordere Zone (Rf = 0,37) wurde als gelbliches Öl bei 120-130°/ 10^{-2} Torr destilliert. Das Produkt wurde durch Zugabe von Hexan/Äther 9:1 ausgefällt und aus Pentan/Äther umkristallisiert. Man erhielt 89 mg (14 %) 2,2,6,7,9,10-Hexamethyl-4-phenyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5] deca-3,6,9-trien-8-on (17) als farblose Kristalle vom Smp. 113-115,5°. Die hintere Zone (Rf = 0,20) wurde eluiert, das Produkt mit Pentan/Äther ausgefällt und umkristallisiert. Man erhielt 286,8 mg (46 %) 1,1,3a,5,6,7a-Hexamethyl-3-phenyl-3a,7a-dihydro-1H-isoindol-4,7-dion (18) als farblose Kristalle vom Smp. 124°.

2,2,6,7,9,10-Hexamethyl-4-phenyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5] deca-3,6,9-trien-8-on (17): UV.: λ(max) 244 (4,24).- IR.: 1680, 1640 (Sch) und 1630 (C=O, C=C und C=N), 1582 und 1498 (Aromat), 1452 (δas CH_3), 1382 und 1370 ($C(CH_3)_2$).- ^{1}H-NMR.: 7,8-7,6 (m, 2 aromat. H); 7,45-7,2 (m, 3 aromat. H); 1,93, 1,82 und 1,69 (3 s im Verhältnis 1:1:1, 6 CH_3).- ^{13}C-NMR.: 184,2 (C(8)); 164,6 (C(4)); 147,5 (C(6) und C(10)); 132,8, 131,3, 128,6 und 127,5 (aromat. C); 130,3 (C(7) und C(9)); 109,4 (C(2)); 91,6 (C(5)); 28,6 (2 $\underline{C}H_3$-C(2)); 17,4 und 11,9 ($\underline{C}H_3$-C(6) bzw. $\underline{C}H_3$-C(7) und $\underline{C}H_3$-C(9)).- MS.: 309 (M^+, 13), 207 (9), 206 (47), 148 (23), 145 (40), 136 (17), 121 (13), 120 (47), 115 (17), 105 (51), 104 (100), 103 (49), 91 (26), 77 (60).

$C_{20}H_{23}NO_2$	Ber.	C 77,64	H 7,62	N 4,53 %
(309,39)	Gef.	C 77,79	H 7,33	N 4,50 %

1,1,3a,5,6,7a-Hexamethyl-3-phenyl-3a,7a-dihydro-1H-isoindol-4,7-dion (18): UV.: λ(max) 328 (3,06), 252 (3,85).- IR.: 1683, 1680, 1637 und 1623 (C=O, C=C und C=N), 1598, 1578 und 1493 (Aromat), 1442 (δas CH_3), 1379 und 1364 ($C(CH_3)_2$).- ^{1}H-NMR.: 7,6-7,2 (m, 3 aromat. H); 7,2-6,9 (m, 2 aromat. H); 1,75, 1,64, 1,35, 1,33 und 0,7 (5 s im Verhältnis 1:2:1:1:1, 6 CH_3).- MS.: 309 (M^+, 15), 146 (14), 145 (100), 121 (13), 105 (18), 104 (55), 103 (10), 77 (24).

$C_{20}H_{23}NO_2$	Ber.	C 77,64	H 7,62	N 4,53 %
(309,39)	Gef.	C 77,35	H 7,73	N 4,67 %

2.5. Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,4-benzochinon (19)

295,2 mg (2,03 mmol) 1a und 300 mg (2,20 mmol) 2,3-Dimethyl-1,4-benzochinon (19) wurden in 80 ml Benzol ($c_{Azirin} = 2,5 \times 10^{-2}$ M) während 4,5 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Pentan/Äther 3:2 chromatographiert. Die vordere Zone wurde durch Chromatographie mit Pentan/Äther 7:3 von restlichem Chinon befreit und aus Äther/Pentan umkristallisiert. Man erhielt 51,6 mg (9 %) 2,2,6,7-Tetramethyl-4-phenyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5] deca-3,6,9-trien-8-on (20) als farblose Kristalle vom Smp. 137°. Die hintere Zone wurde mit Pentan/Aceton 7:3 erneut chromatographiert. Danach wurden nach Umkristallisation aus Äther bzw. Pentan 96,6 mg (17 %) 4,7-Dihydroxy-1,1,5,6-tetramethyl-3-phenyl-1H-isoindol (21) als gelbe Kristalle vom Smp. 112° und 54 mg (9,5 %) 1,1,5,6-Tetramethyl-3-phenyl-1H-isoindol-4,7-dion (22) als gelbe Nadeln vom Smp. 145° erhalten.

2,2,6,7-Tetramethyl-4-phenyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5] deca-trien-8-on (20).: UV.: λ(max) 245 (4,27).- IR.: 1669, 1640, 1629 (Sch) und 1622 (Sch) (C=O, C=C und C=N), 1581 und 1498 (Aromat), 1452 (δas CH_3), 1382, 1373 (Sch) und 1368 ($C(CH_3)_2$).- ^{1}H-NMR.: 8,0-7,65 (m, 2 aromat. H); 7,55-7,15 (m, 3 aromat. H); 6,67 (d, J = 10, H-C(10)); 6,21 (d, J = 10, H-C(9)); 1,92, 1,79, 1,68 und 1,63 (4 s, CH_3-C(9), CH_3-C(10) und 2 CH_3-C(2)).- MS.: 281 (M^+, < 1), 224 (<1), 178 (56), 145 (14), 120 (31), 104 (66), 103 (50), 92 (28), 91 (53), 77 (47), 51 (56), 43 (100).

$C_{18}H_{19}NO_2$	Ber.	N 4,98 %
(281,36)	Gef.	N 5,16 %

4,7-Dihydroxy-1,1,5,6-tetramethyl-3-phenyl-1H-isoindol (21): UV.: λ(max) 332 (3,57), 267 (3,88), 241 (4,12), (min) 298 (3,17).- IR.: 3612 und 3558 (OH), 1611 (C=N), 1496 (Aromat), 1449 (δas CH_3).- ^{1}H-NMR.(Aceton-d_6): 8,0-7,6 (m, 2 aromat. H); 7,5-7,2 (m, 3 aromat. H); 2,17, 2,13 und 1,54 (3 s im Verhältnis 1:1:2, CH_3-C(5), CH_3-C(6) und 2 CH_3-C(1')).- MS.: 281 (M^+, 36), 266 (100), 238 (9), 132 (14), 77 (23), 53 (23), 51 (27), 43 (37), 41 (32).

$C_{18}H_{19}NO_2$ Ber. N 4,98 %
(281,36) Gef. N 4,99 %

1,1,5,6-Tetramethyl-3-phenyl-1H-isoindol-4,7-dion (22):
UV.: λ(max) 345 (2,73), 261 (4,17), 229 (4,16), (min) 241 (4,09).- IR.: 1688, 1669, 1654 und 1629 (C=O, C=C und C=N), 1605, 1593, 1574 und 1492 (Aromat), 1450 (δas CH_3).- ^{1}H-NMR.: 8,05-7,75 (m, 2 aromat. H); 7,55-7,25 (m, 3 aromat. H); 2,05 und 1,56 (2 s, CH_3-C(5) und CH_3-C(6) bzw. 2 CH_3-C(1)).- MS.: 279 (M^+, 74), 278 (59), 266 (20), 264 (59), 211 (15), 176 (33), 164 (46), 128 (83), 127 (46), 104 (80), 103 (100), 102 (61), 101 (30), 77 (78).

$C_{18}H_{17}NO_2$ Ber. N 5,01 %
(279,32) Gef. N 4,70 %

2.6. 1,1-Dimethyl-3-phenyl-1H-benzo[f]isoindol-4,9-dion (24)

313,9 mg (2,16 mmol) 1a (c = 2,39 x 10^{-2} M) und 400 mg (2,53 mmol) 1,4-Naphthochinon (23) wurden während 8 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Äther/Pentan 3:2 chromatographiert und die gelbe Hauptzone isoliert. Nach dem Einengen wurde mit Aceton/Pentan aufgenommen und bei 0° stehengelassen, wobei 1,4-Naphthochinon ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, in Äther/Pentan aufgenommen und das Produkt 24 auskristallisiert. Nach Umkristallisation aus Pentan/Aceton wurden 167,9 mg (26 %) 1,1-Dimethyl-3-phenyl-1H-benzo f -isoindol-4,9-dion (24) als intensiv gelb gefärbte Prismen vom Smp. 149-151° erhalten. UV.: λ(max) 340 (3,49), 273 (4,15), 267 (4,19), 255 (4,28), 249 (4,30), 231 (4,31).- IR.: 1671, 1660 und 1655 (C=O, C=C und C=N), 1606, 1595, 1576 und 1488 (Aromat), 1445 (δas CH_3).- ^{1}H-NMR.: 8,3-7,35 (m, 2 aromat. H); 8,05-7,8 (m, 2 aromat. H); 7,35-6,95 (m, 5 aromat. H); 1,57 (s, 2 CH_3).- ^{13}C-NMR.: 181,4 und 180,4 (C(4) und C(9)); 170,9 (C(9a)); 167,0 (C(3)); 138,2-126,3 (aromat. C, C(3a) und C(8a)); 78,2 (C(1)); 23,6 (2 CH_3-C(1)).- MS.: 301 (M^+,100),

288 (34), 287 (18), 286 (84), 198 (14), 197 (16).

$C_{20}H_{15}NO_2$	Ber.	C 79,72	H 5,01	N 4,65 %
(301,36)	Gef.	C 79,80	H 5,01	N 4,67 %

2.7. 2,2,9,10-Tetramethyl-4-phenyl-6,7-benzo-1-oxa-3-aza-spiro[4,5]-deca-3,6,9-trien-8-on (26)

290,7 mg (2 mmol) 1a und 500 mg (2,15 mmol) 2,3-Dimethylnaphthochinon (25) wurden in 80 ml Benzol ($c_{Azirin} = 2,5 \times 10^{-2}$ M) während 4 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen, filtriert, erneut eingeengt und in Äther gelöst. Nach kurzer Zeit fielen schwach braun gefärbte Nädelchen aus, die aus Äther/Methylenchlorid umkristallisiert wurden. Man erhielt 293,5 mg (43 %) 2,2,9,10-Tetramethyl-4-phenyl-6,7-benzo-1-oxa-3-aza-spiro[4,5] deca-3,6,9-trien-8-on (26) als farblose Nadeln vom Smp. 199°. UV.: λ(max) 276 (3,94), 248 (4,33).- IR.: 1655, 1650, 1638 und 1624 (C=O, C=C und C=N), 1597, 1579 und 1494 (Aromat), 1454 und 1448 (δas CH_3), 1378 und 1365 ($C(CH_3)_2$).- ^{1}H-NMR.: 8,3-8,1 (m, 1 aromat. H); 7,7-7,0 (m, 9 aromat. H); 2,05, 1,93 und 1,72 (3 s im Verhältnis 1:1:2, CH_3-C(6), CH_3-C(7) und 2 CH_3-C(2)).- ^{13}C-NMR.: 183,2 (C(8)); 164,7 (C(4)); 148,5 (C(6)); 141,4-127,3 (aromat. C und C(7)); 109,3 (C(2)); 89,5 (C(5)); 28,9 und 28,5 (2 $\underline{C}H_3$-C(2)); 17,7 und 12,1 ($\underline{C}H_3$-C(6) und $\underline{C}H_3$-C(7)).- MS.: 316 (M^+-15, 3), 229 (18), 228 (100), 213 (16), 200 (48), 186 (14), 185 (14), 145 (29), 142 (66), 141 (32), 115 (17), 104 (40), 103 (10), 77 (13).

$C_{22}H_{21}NO_2$	Ber.	C 79,73	H 6,39	N 4,23 %
(331,42)	Gef.	C 80,01	H 6,24	N 4,17 %

C. LITERATURVERZEICHNIS

[1] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S.I. Wetmore,jr., J. Amer. chem. Soc. 95, 1945, 1954 (1973).

[2] A. Padwa & J. Smolanoff, J. Amer. chem. Soc. 93, 548 (1971); A. Padwa & S.I. Wetmore,jr., J. org. Chemistry 39, 1396 (1974).

[3] R. Huisgen, G. Szeimies & L. Moebius, Chem. Ber. 100, 2494 (1967).

[4] K. Bast, M. Christl, R. Huisgen & W. Mack, Chem. Ber. 106, 3312 (1973).

[5] A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey & E. Spindler, Chem. Ber. 100, 2192 (1967).

[6] R. Sustmann & H. Trill, Angew. Chem. 84, 887 (1972); R. Sustmann, Tetrahedron Letters 1974, 963; idem, Pure appl. Chemistry 40, 569 (1974).

[7] R. Huisgen, H. Stangl, H.J. Sturm, R. Raab & K. Bunge, Chem. Ber. 105, 1258 (1972).

[8] W. Stegmann, P. Gilgen, H. Heimgartner & H. Schmid, Helv. 59, 1018 (1976).

[9] P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber, P. Uebelhart, H. Schmid, P. Schönholzer & W.E. Oberhänsli, Helv. 58, 1739 (1975).

[10] J.T. Clerc, E. Pretsch & S. Sternhell, "^{13}C-Kernresonanzspektroskopie", Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. Main 1973, S. 62.

[11] W. Stegmann, N. Gakis, P. Uebelhart, H. Heimgartner & H. Schmid, in Vorbereitung; vgl. erster Teil dieser Dissertation.

[12] U. Vögeli & W. von Philipsborn, Org. magn. Res. 7, 617 (1975).

[13] K.N. Houk, J. Sims, R.E. Duke,jr., R.W. Strozier & K. George, J. Amer. chem. Soc. 95, 7287 (1973); K.N. Houk, J. Sims, C.R. Watts & L.J. Luskus, ibid. 95, 7301 (1973).

[14] H. Giezendanner, H. Heimgartner, B. Jackson, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 2611 (1973).

[15] P. Gilgen, B. Jackson, H.-J. Hansen, H. Heimgartner & H. Schmid, Helv. 57, 2634 (1974).

[16] I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", John Wiley & Sons, London 1976.

[17] U.E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon & S. Sternhell, Tetrahedron 25, 691 (1969).

[18] W. Regel & W. von Philipsborn, Helv. 51, 867 (1968); W. Regel & W. von Philipsborn, Helv. 52, 1354 (1969).

[19] R. Hollenstein, Dissertation, Universität Zürich, 1975.

[20] A. Rieker & S. Berger, Org. magn. Res. 4, 857 (1972).

[21] F.W. Wehrli & T. Wirthlin, "Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra", Heyden & Son Ltd, London 1976.

[22] P. Claus, P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, B. Jackson & H. Schmid, Helv. 57, 2173 (1974).

[23] D.H. Williams & I. Fleming, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1971.

[24] W. Benz, "Massenspektrometrie organischer Verbindungen", Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. Main 1969.

[25] A. Quilico & G. Stagno d'Alcontres, Gazz. chim. ital. 80, 140 (1950).

[26] L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 394, 68 (1912); 399, 274 (1913).

[27] H. von Pechmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 855 (1895); H. von Pechmann & E. Seel, ibid. 32, 2292 (1899).

[28] L.F. Fieser & M.A. Peters, J. Amer. chem. Soc. 53, 4080 (1931); L.F. Fieser & J.L. Hartwell, ibid. 57, 1479 (1935).

[29] P. Cerutti & H. Schmid, Helv. 45, 1992 (1962).

[30] M. Kasha, J. optic. Soc. America 38, 929 (1948).

[31] O.H. Emerson & L.I. Smith, J. Amer. chem. Soc. 62, 141 (1940).

[32] W. Baker, J. chem. Soc. 1941, 662.

[33] L.I. Smith, J.W. Opie, S. Wawzonek & W.W. Prichard, J. org. Chemistry 4, 318 (1939).

[34] L.F. Fieser, W.P. Campbell, E.M. Fry & M.D. Gates, jr., J. Amer. chem. Soc. 61, 3216 (1939).

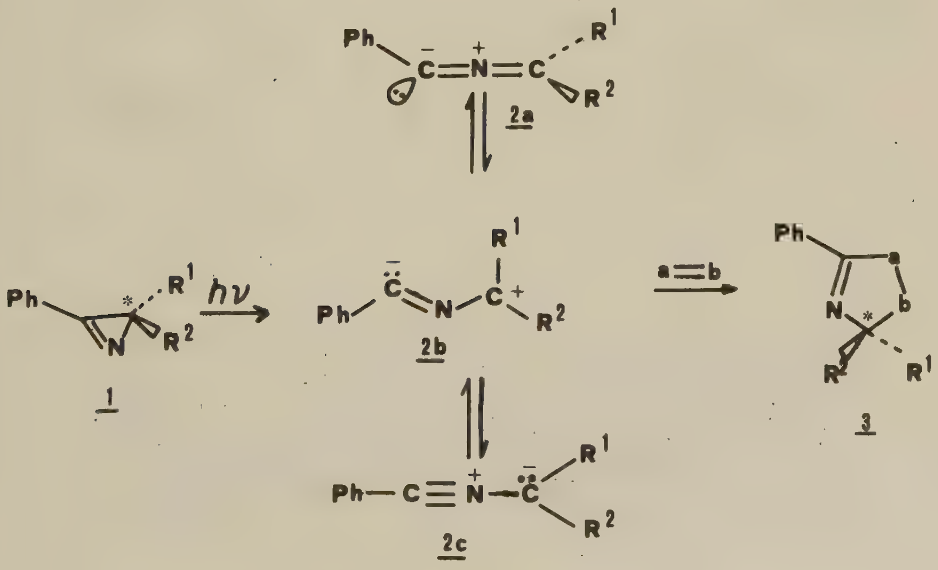
D R I T T E R   T E I L

Synthese optisch aktiver 3-Phenyl-2H-azirine und deren photochemisch induzierte Cycloadditionen mit einigen Dipolarophilen

A. THEORETISCHER TEIL

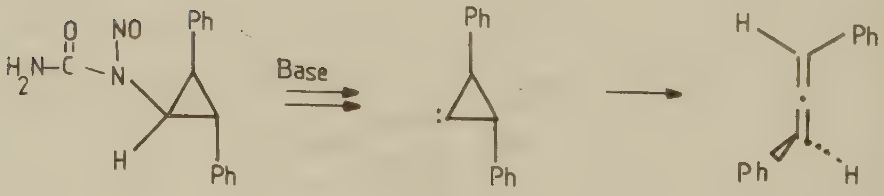
Wie in den Teilen I und II gezeigt wurde, bilden 3-Phenyl-2H-azirine photochemisch Benzonitril-methylide, die mit einer Vielzahl von Dipolarophilen zu fünfgliedrigen Heterocyclen reagieren. Ein optisch aktives 3-Phenyl-2H-azirin vom Typ 1 - optisch aktive Azirine wurden bisher noch nicht synthetisiert [1] - könnte somit eine potentielle Vorstufe für optisch aktive Heterocyclen des Typs 3 darstellen (Schema 1).

Schema 1

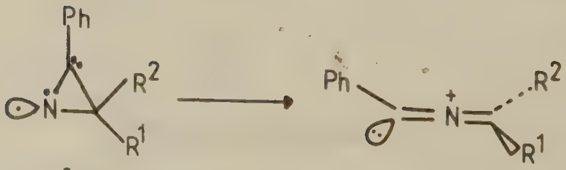


Voraussetzung für die optische Aktivität von 3 ist ein chirales Benzonitrilmethylid 2. Über die Stuktur der Benzonitril-methylide ist wenig bekannt. So werden z.B. gewinkelte und lineare Stukturen diskutiert (vgl. [2]). Von diesen besitzt 2a eine Chiralitätsachse, d.h. Additionen an diese chirale Form des Benzonitril-methylids könnten zu optisch aktiven Heterocyclen führen, wenn diese schneller erfolgen als die Racemisierung des 1,3-Dipols. Die Bildung eines chiralen Benzonitrilmethylids 2a aus einem chiralen 2H-Azirin 1 mit Chiralitätszentrum an C(2) setzt bei der Ringöffnung eine bevorzugte Drehung der Substituenten an C(2) in einer Richtung voraus. Als verwandtes Beispiel wurde von W.M. Jones et al. [3] die Bildung optisch aktiver Allene aus chiralen Cyclopropanderivaten über eine carbenoide Form beschrieben (vgl. Schema 2).

Schema 2



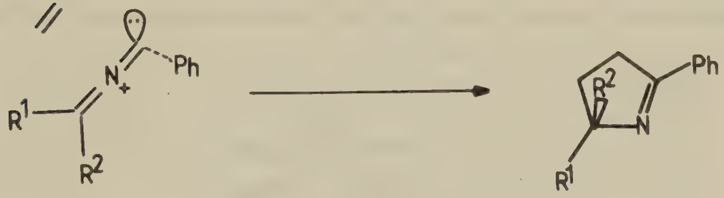
4 5



6 2a

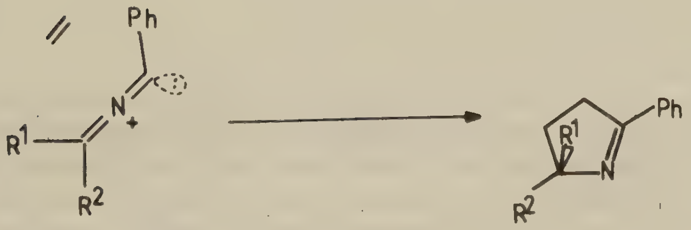
Desweiteren muß die Cycloaddition eines Dipolarophils mit dem chiralen Nitril-ylid 2a unter Erhalt seiner Konfiguration erfolgen. Der energetische Unterschied der beiden möglichen Übergangszustände für die konzertierte [3+2]-Cycloaddition des Dipolarophils mit einem Enantiomeren von 2a, sollte zur bevorzugten Bildung eines Enantiomeren des fünfgliedrigen Heterocyclus führen (vgl. Schema 3).

Schema 3



7a

8a



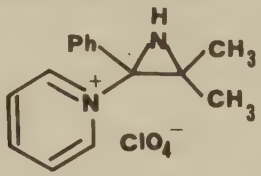
7b

8b

Die Problemstellung lautete somit, ein am C(2) chirales, optisch aktives Azirin herzustellen. Zur Synthese eines optisch aktiven 2H-Azirins gibt es als prinzipielle Möglichkeiten die Racematspaltung oder als Alternative eine asymmetrische Synthese (vgl. [4]). Schwierigkeiten bei der Synthese von 1 folgen aus zwei Gegebenheiten: erstens gibt es nur wenige präparativ brauchbare

Methoden zur Herstellung von 2H-Azirinen [2,5] und von diesen sind wiederum die wenigsten zur asymmetrischen Synthese geeignet und zweitens ist der Azirindreiring in stark saurem oder basischem Milieu wenig beständig. Insbesondere führen Säuren unter Protonierung des Stickstoffatoms zur Ringöffnung (vgl. [5]). Im folgenden sind die aussichtsreich erscheinenden und zum Teil in der Arbeit versuchten Synthesewege aufgezeigt.

Vom 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin ist bekannt, daß es mit Pyridinperchlorat in Pyridin oder Acetonitril ein stabiles, kristallines Addukt, das 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2-(N'-pyridinium)-aziridinperchlorat (9) bildet, aus dem sich das Azirin leicht



9

zurückgewinnen läßt [6]. Bei Verwendung einer optisch aktiven Säure, wie z.B. Bromcampfersulfonsäure, sollte es möglich sein, mit der racemischen Base (Azirin mit verschiedenen Substituenten an C(2)) diastereomere Salze zu bilden, und durch fraktionierte Kristallisation ein Diastereomeres rein zu erhalten, oder zumindest anzureichern. Durch Abspaltung der Camphersulfonsäure würde ein Enantiomeres des Azirins bevorzugt erhalten. Die Versuche aus 2,3-Diphenyl-2H-azirin [6] und Bromcamphersulfonsäure in Analogie zur Literatur (vgl. [7]) ein stabiles, umkristallisierbares Salz zu erhalten, blieben erfolglos. Auf den Versuch 2,3-Diphenyl-2H-azirin oder das aus dem entsprechenden Oxazaphosphol hergestellte (vgl. [9-11]) 2-Methyl-2,3-diphenyl-2H-

azirin, durch säulen- oder gas-chromatographische Methoden an optisch aktiven Trägern (vgl. [12-14]) in seine Enantiomeren zu spalten, wurde, nachdem die Synthese eines optisch aktiven 2H-Azirins auf anderem Weg gelungen war, verzichtet.

Als zweite prinzipielle Möglichkeit blieb noch die Synthese eines 2H-Azirins aus einer symmetrischen Verbindung in Gegenwart eines optisch aktiven Hilfsstoffes (partielle asymmetrische Synthese) oder mit zirkular polarisiertem Licht (totale asymmetrische Synthese). Als möglicher Weg zur Herstellung von 1 wurde eine modifizierte Neber-Reaktion [15] (vgl. Schema 4) in Betracht gezogen. Hier bieten sich zwei Möglichkeiten an: 1. Synthese eines chiralen, optisch aktiven Hydrazoniumsalzes vom Typ 10. Unter der Voraussetzung, daß die Konfiguration des sp^3-hybridisierten C-Atoms beim basenkatalysierten Ringschluß erhalten bleibt,[1)] sollte überwiegende Bildung eines Enantiomeren von 1 resultieren. 2. Wird einer der Reste R^3 der quarternären Hydra-

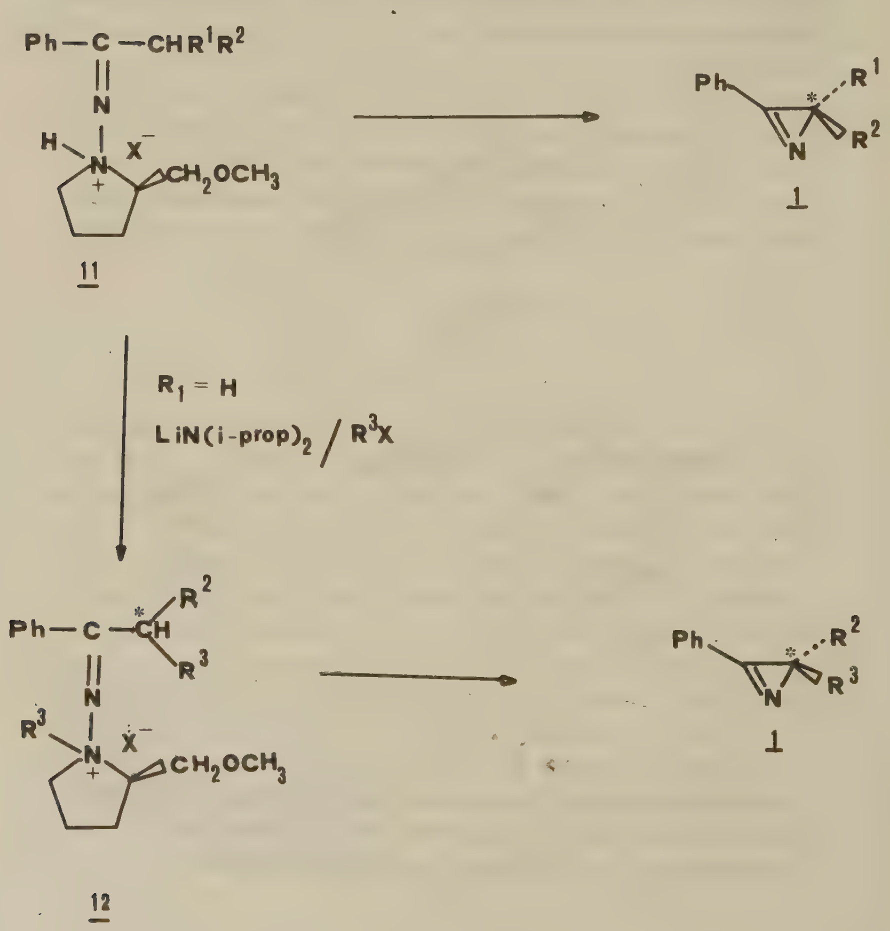
Schema 4

10 1

1) Der Mechanismus der Ringschlußreaktion ist nicht eindeutig geklärt (vgl. [15]). Es spricht nichts gegen einen vollständig oder teilweise konzertierten Verlauf.

zoniumgruppe optisch aktiv gewählt, könnte beim Ringschluß durch optische Induktion ein Enantiomeres bevorzugt gebildet werden. In diesem Sinne ließe sich die kürzlich von Enders et al. beschriebene Methode zur Herstellung optisch aktiver Ketone [16] und Aldehyde [17] relativ einfach auf die Synthese optisch aktiver Azirine anwenden (vgl. Schema 5).

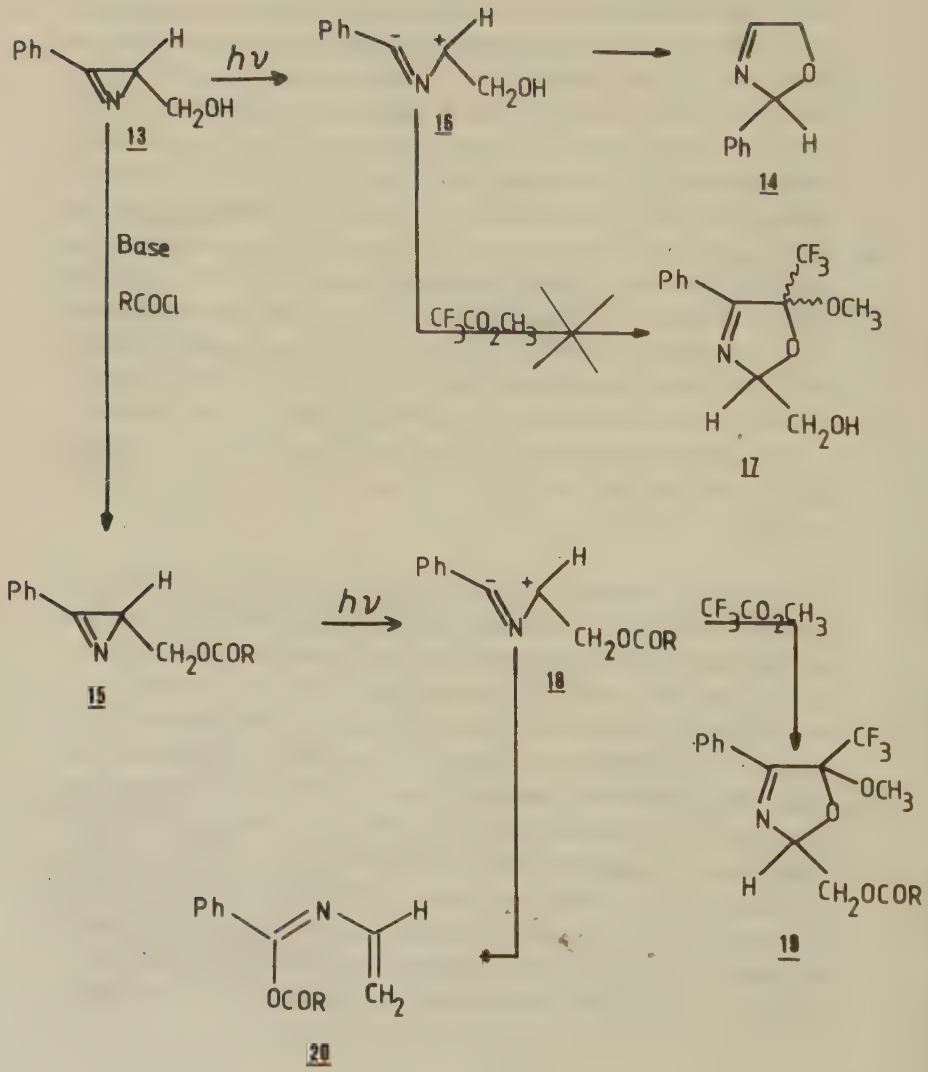
Schema 5



Eine weitere Möglichkeit zur Synthese eines optisch aktiven 2H-Azirins bestünde darin, an C(2) eine funktionelle Gruppe einzuführen, die eine klassische Racematspaltung erlauben würde. Einzige Bedingung ist, daß trotz dieser funktionellen Gruppe das Azirin bei der Photolyse ein Benzonitril-methylid bildet, das durch externe Dipolarophile abgefangen werden kann. Das von Padwa et al. [18] beschriebene 2-Hydroxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (13) liefert bei der Photolyse 2-Phenyl-3-oxazolin (14), wobei der intermediär gebildete 1,3-Dipol 16 mit externen Dipolarophilen nicht abfangbar ist. Das Hydroxyazirin 13 ist jedoch leicht zu 15 zu verestern, welches bei der Bestrahlung abfangbare Benzonitril-methylide 18 bildet. In Gegenwart von Trifluoressigsäuremethylester entstehen die 3-Oxazoline 19 in guten Ausbeuten und die Bildung der intramolekularen Reaktionsprodukte wird völlig unterdrückt (vgl. Schema 6). Damit sollte es möglich sein, eine Racematspaltung des Azirins 13 unter Zuhilfenahme der Alkoholfunktion durchzuführen, das optisch aktive 2-Hydroxymethyl-2H-azirin zu verestern, und diese nun geeigneten optisch aktiven Azirine 15 photochemisch mit Dipolarophilen umzusetzen.

Zur Spaltung racemischer Alkohole kann z.B. die Veresterung mit optisch aktiven Säuren benutzt werden (vgl. [19-21]). Bei der am häufigsten angewandten Methode werden aus dem racemischen Alkohol mit cyclischen Säureanhydriden Halbester hergesellt und diese Estersäuren mit Hilfe von optisch aktiven Basen gespalten und danach wieder verseift. Meistens werden dazu die Phthalsäuremonoester verwendet, die sich aus den Alkoholen durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid leicht erhalten lassen [22]. Der Versuch den sauren Phthalsäuremonoester von 2-Hydroxymethyl-2H-azirin (13) zu bereiten, mißlang; wahrscheinlich wird auch in diesem Fall der Azirindreiring protoniert und anschließend geöffnet. Ein relativ neues Reagenz zur Racematspaltung von Alkoholen stellt das von Gerlach (vgl. [23,24]) zur Trennung

Schema 6


Ph
H
CH2OH
13
hν
Ph
H
CH2OH
16
14
Base
RCOCl
CF3CO2CH3
Ph
CF3
OCH3
H
CH2OH
17
Ph
H
CH2OCOR
15
hν
Ph
H
CH2OCOR
18
CF3CO2CH3
Ph
CF3
OCH3
H
CH2OCOR
19
Ph
N
H
OCOR
CH2
20

der enantioisomeren Spiro[4,4]nonen-1,6-diole verwendete Camphansäurechlorid dar. Mit dieser Methode ist es zwar möglich, die aus 13 erhaltenen Diastereomeren zu trennen, jedoch ist es nicht gelungen, die Esterfunktion mit Lithiumaluminiumhydrid reduktiv zu spalten, da hierbei auch das Azirin reduziert wurde.

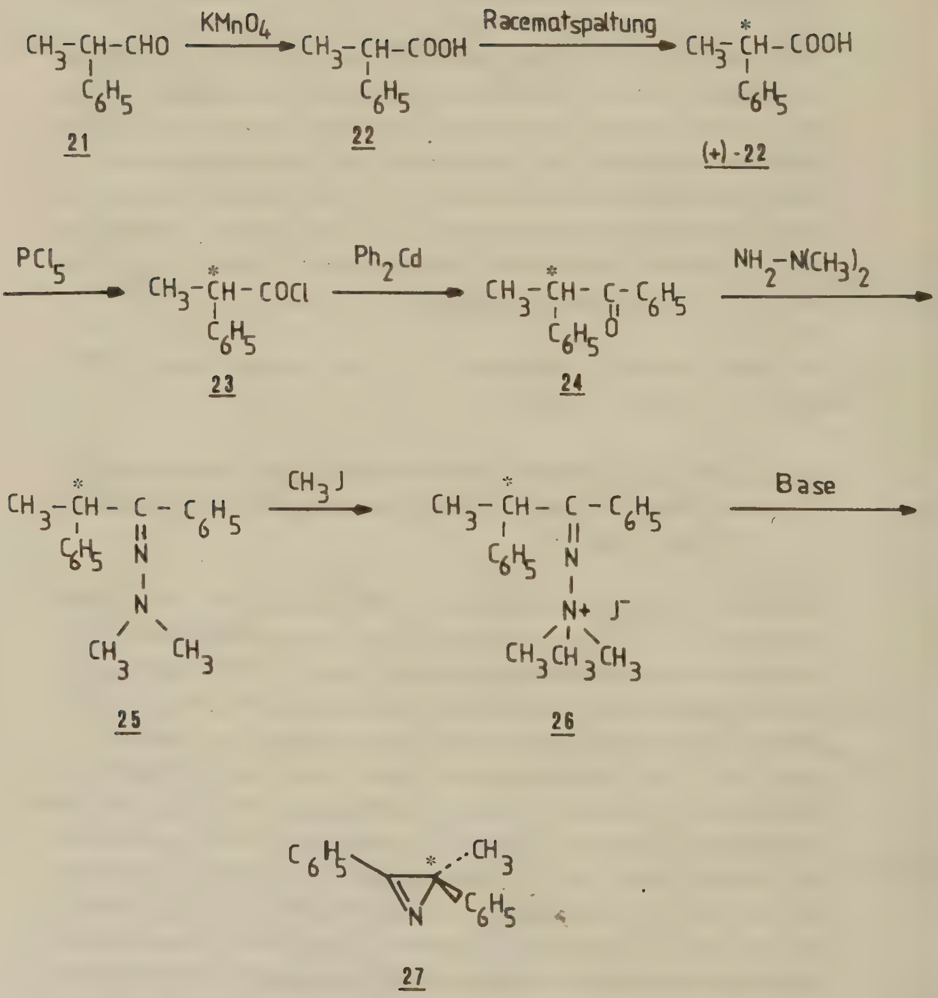
Die Veresterung von racemischen Alkoholen mit inaktiven Säuren, Säureanhydriden oder -chloriden in Gegenwart von optisch aktiven Basen ergibt in verschiedenen Fällen einen Überschuß des Esters des einen Antipoden [25]. Das Ausmaß der optischen Ausbeute hängt von verschiedenen Faktoren ab, so daß dieses Verfahren im allgemeinen keine große Bedeutung besitzt. Da jedoch ausgehend von 13 geeignete Azirinester direkt erhalten werden, wurde diese Methode in die Synthesepläne mit einbezogen.

Die beschrittenen Synthesewege sollen im folgenden näher beschrieben und diskutiert werden.

1.1. Versuch zur Synthese optisch aktiver Azirine durch eine modifizierte Neber-Reaktion ausgehend von einem optisch aktiven Keton

In Schema 7 ist ein Syntheseweg für das optisch aktive 2H-Azirin 27 angegeben, der auf einer modifizierten Neber-Reaktion des optisch aktiven Hydrazoniumsalzes 26 beruht. Die Racemetspaltung wird hier sehr früh durchgeführt. Hydratropaldehyd (21) wurde mit Kaliumpermanganatlösung zur Hydratropsäure (22) oxydiert (vgl. [26]). Die racemische Säure wurde über das Strychninsalz gespalten und dabei reine (S)-(+)-Hydratropsäure (+)-22 mit einem Drehwert $[\alpha]_D^{22} = + 92,7^\circ$ (Benzol) erhalten; aus der Mutterlauge fiel angereicherte (R)-(-)-Hydratropsäure (-)-22 mit einem Drehwert von $[\alpha]_D^{22} = -46^\circ$ (Benzol) an. Die Säure (S)-(+)-22 wurde mit PCl_5 zum Säurechlorid 23 umgesetzt und anschließend mittels eines Cadmiumgrignard-Reagenzes die Phenylgruppe zum (+)-Methyldesoxybenzoin (24) eingeführt [27, 28]. Die Strukturen der Ver-

Schema 7

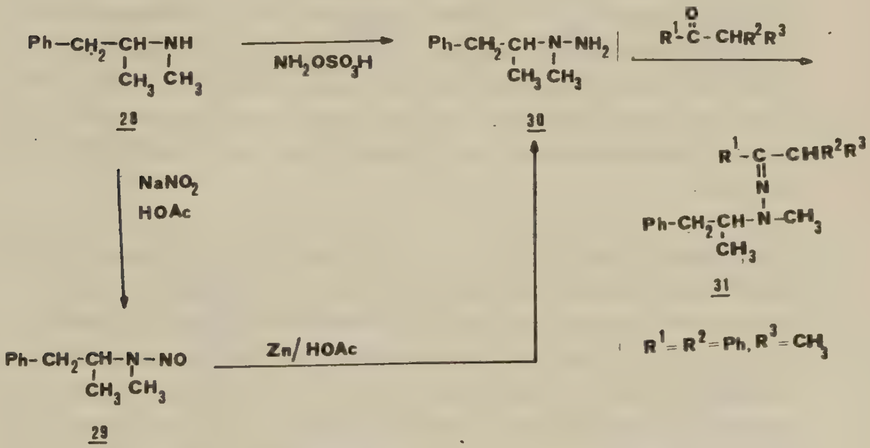

KMnO4
Racematspaltung
21
22
(+)-22
PCl5
Ph2Cd
NH2-N(CH3)2
23
24
CH3J
Base
25
26
27

bindungen 22-24 wurden durch spektrale Daten gesichert (vgl. exper. Teil). Der Versuch, 24 mit 1,1-Dimethylhydrazin zum optisch aktiven Hydrazon 25 umzusetzen (vgl. [6]), führte zur völligen Racemisierung des Ketons 24.[2)]

1.2. Versuch zur Synthese eines optisch aktiven Azirins mittels einer modifizierten Neber-Reaktion unter Verwendung eines chiralen Restes R am quarternären Hydrazoniumsalz

Die Synthese eines optisch aktiven 2H-Azirins via eine modifizierte Neber-Reaktion gemäß Schema 5 setzt die Synthese eines optisch aktiven Hydrazons und damit primär die eines optisch aktiven Hydrazins voraus. Als geeigneter optisch aktiver Vorläufer eines solchen Hydrazins bietet sich Methamphetamin (28) an. Der Versuch das Amin 28 direkt mit Hydroxylaminsulfonsäure

Schema 8



2) In der Literatur wurde kein Beispiel für die Synthese eines optisch aktiven Hydrazons, ausgehend von einem optisch aktiven Keton mit α-H-Atom und Umsetzung mit substituierten Hydrazinen gefunden (vgl. auch [29]).

(Tamura's Reagenz, vgl. [30]) zu aminieren gelang nicht. Aus 28 wurde jedoch durch Nitrosierung mit $NaNO_2$ in Eisessig die Nitrosoverbindung 29 erhalten, die durch Reduktion mit Zn/Eisessig zum gewünschten Hydrazin 30, mit einem Drehwert $[\alpha]_D^{22}$ = 8,8° (Chloroform), reduziert wurde (vgl. [31], Schema 8). Die Strukturen von 29 und 30 wurden durch ihre spektralen Daten gesichert (vgl. exper. Teil). Die Hydrazonbildung mit 30 und Methyldesoxybenzoin, welches nach Literaturangaben synthetisiert wurde [32], gelang nicht. Das Ausbleiben der Reaktion ist wahrscheinlich auf eine zu große sterische Hinderung zurückzuführen.

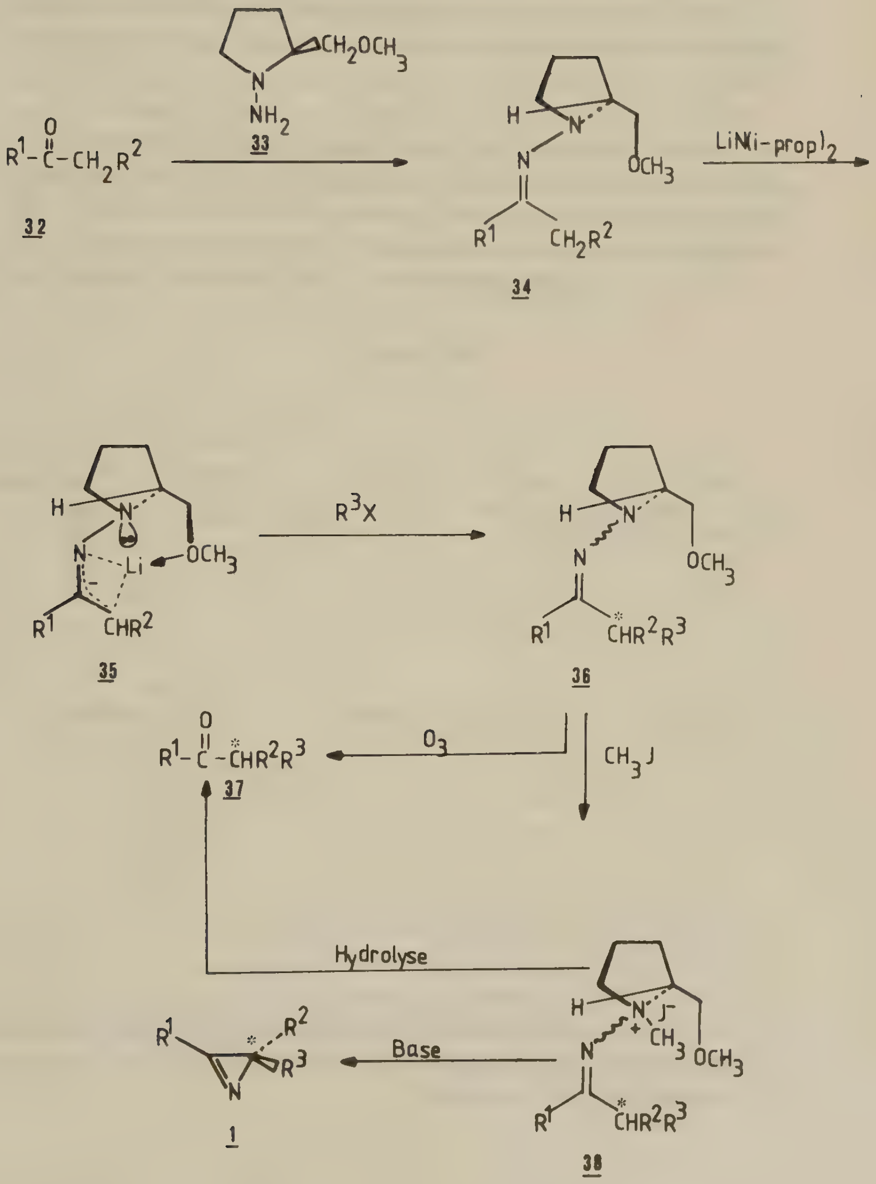
1.3. Versuch zur Synthese eines optisch aktiven Azirins mittels einer modifizierten Neber-Reaktion via ein optisch aktives Hydrazon nach Enders und Eichenauer

Von Enders und Eichenauer [16] wurde vor kurzem eine Methode entwickelt, die die asymmetrische Synthese von α-substituierten Ketonen[3)] in guten chemischen Ausbeuten und in teilweise hoher Enantiomerenreinheit gestattet. Asymmetrische Synthesen unter C,C-Verknüpfung und simultaner Erzeugung eines neuen Chiralitätszentrums sind selten. Eine Methode großer Anwendungsbreite zur regio- und enantioselektiven α-Alkylierung gab es vor dem Erscheinen dieser Arbeit noch nicht.

Die Ketone 32 wurden mit dem optisch aktiven Hilfsreagenz (S)-(-)-N-Amino-2-methoxymethylpyrrolidin (33) in die chiralen Hydrazone 34 übergeführt, die mit Lithiumdiisopropylamid die metallierten Verbindungen 35 ergeben [33]. Die Alkylierung mit Alkylhalogeniden führt zu 36, aus welchem die chiralen Ketone 37 durch Ozonolyse oder nach Quarternisierung zu 38 durch Hydrolyse

3) Kurze Zeit später wurden auf diesem Weg auch optisch aktive Aldehyde hergestellt [17].

Schema 9

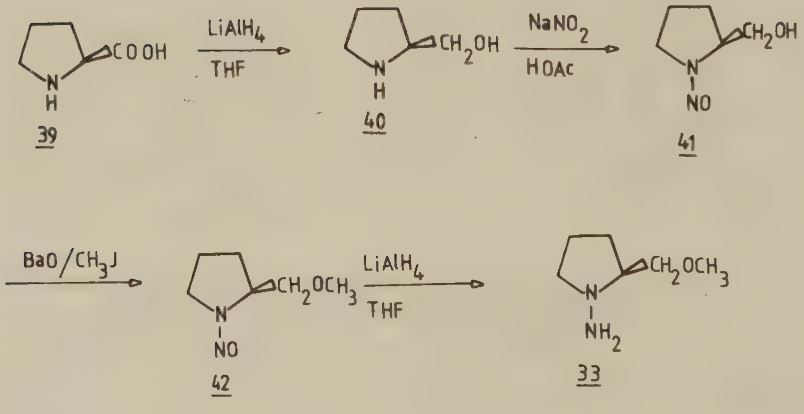


CH2OCH3
NH2
33
R1-C-CH2R2
32
H
N
OCH3
R1
CH2R2
34
LiN(i-prop)2
H
N
Li
OCH3
R1
CHR2
35
R3X
H
N
OCH3
R1
CHR2R3
36
R1-C-CHR2R3
37
O3
CH3J
Hydrolyse
H
N
J-
CH3
OCH3
R1
CHR2R3
38
Base
R1
R2
R3
N
1

im Zweiphasensystem (Pentan/1 N HCl) freigesetzt werden können (vgl. Schema 9). Die Enantiomerenreinheit variiert stark in Abhängigkeit der eingesetzten Ketone 32 und des Alkylierungsmittels R^3X. Die optische Induktion beruht darauf, daß das Chelat 35 aus sterischen Gründen bevorzugt von der "Unterseite" her alkyliert wird.

Auf dem von Enders und Eichenauer angegebenen Syntheseweg ließ sich das optisch aktive Hilfsreagenz 33 ausgehend von (S)-Prolin in guter Ausbeute herstellen (Schema 10, vgl. [16]) :[4)] (S)-Prolin (39) wurde durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in THF zu (S)-(+)-2-Hydroxymethylpyrrolidin (40) reduziert (vgl. [35,36]).

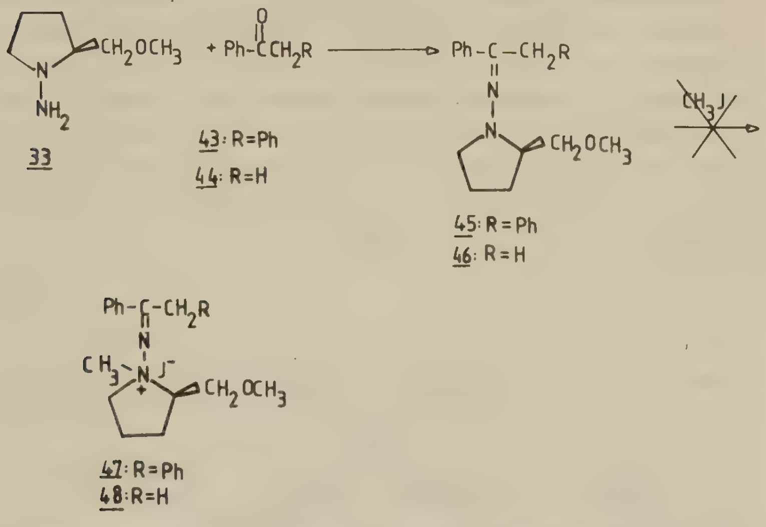
Schema 10



4) Ein anderer, im Detail beschriebener Weg zur Überführung von (S)-Prolin in 33, wurde von Seebach et al. [34] nach Abschluß unserer Arbeiten publiziert.

Nach Nitrosierung mit $NaNO_2$ in Eisessig erhielt man (S)-(+)-Hydroxymethyl-N-nitroso-pyrrolidin (41) [37], welches mit CH_3J/BaO zu (S)-(-)-N-Nitroso-2-methoxymethyl-pyrrolidin (42) reagierte, das nach $LiAlH_4$-Reduktion das gewünschte (S)-1-Amino-2-methoxymethylpyrrolidin (33) ergab. Die optische Reinheit von 33 betrug 60 %. Die Verbindungen 40 und 41 sind empfindlich und relativ schwer zu reinigen. Sie wurden deshalb jeweils direkt weiterumgesetzt. Das auf diese Weise erhaltene (S)-(-)-N-Nitroso-2-methoxymethylpyrrolidin (42), das temperatur- und luftunempfindlich ist, wurde durch DC. gereinigt. Alle Zwischenprodukte wurden jeweils durch spektrale Daten charakterisiert und gas-chromatographisch auf ihre Reinheit geprüft (vgl. exper. Teil).

Schema 11



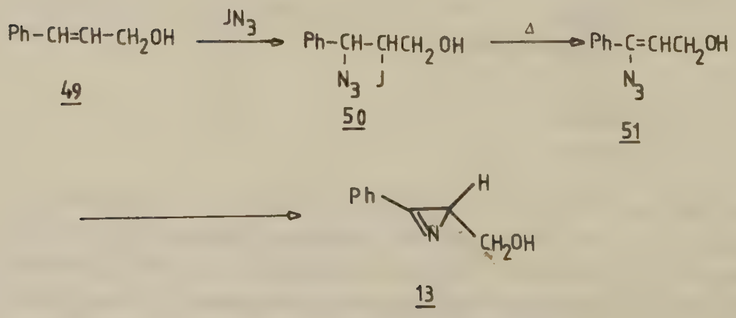
Die Reaktion von 33 mit Desoxybenzoin (43) oder Acetophenon (44) lieferte in guten Ausbeuten die chiralen Hydrazone 45 bzw. 46 (Schema 11), die durch ihre spektralen Daten und die Elementaranalysen charakterisiert wurden. Die Verbindungen weisen sehr hohe Drehwerte auf: $[\alpha]_D^{22} = +412^\circ$ (Methanol) für 45 bzw. $[\alpha]_D^{22}$ =

+ 713° (Methanol) für 46 (vgl. exper. Teil). Bei der Umsetzung der chiralen Hydrazone mit Methyljodid konnten jedoch keine kristallinen Hydrazoniumsalze 47, 48 erhalten werden. Der Versuch, Azirine auf dem skizzierten Weg darzustellen, wurde, nachdem auf dem in Abschnitt 1.5. beschriebenen Weg optisch aktive 2H-Azirine erhalten worden waren, deshalb abgebrochen.

1.4. Versuch zur Herstellung eines optisch aktiven Azirins unter Zuhilfenahme einer funktionellen Gruppe an C(2) eines racemischen 2H-Azirins

Das für eine Racematspaltung gemäß Schema 6 geeignete 2-Hydroxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (13) wurde von Padwa et al. [18] mittels Jodazid [7] hergestellt. Da die erwähnte Kurzmitteilung keinerlei experimentelle Angaben enthält, wird die in Analogie zu anderen Azirinen durchgeführte Synthese im folgenden beschrieben: Jodazidaddition an Zimtalkohol ergab 50, das unter HJ-Abspaltung in das Vinylazid 51 übergeführt wurde, welches beim Erhitzen in Toluol unter Rückfluß das Azirin 13 in guter Ausbeute ergab (Schema 12, vgl. exper. Teil). Das Azirin 13 zeigt im UV.-Spektrum ein Ab-

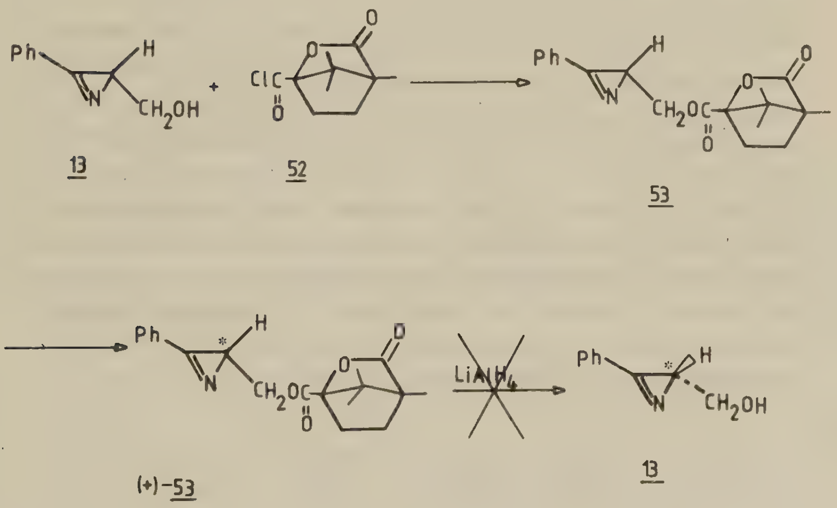
Schema 12



sorptionsmaximum bei 242 nm (log ϵ = 4,16). Im IR.-Spektrum sind die charakteristischen Banden für die OH-Gruppe bei 3408 cm^{-1} und für die C,N-Doppelbindung bei 1745 cm^{-1} vorhanden. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum bilden das Methinproton und die Methylengruppe an C(2) ein ABX-System: bei 4,45-3,65 ppm absorbieren die Methylenprotonen als AB-Teil des ABX-Systems sowie das Hydroxylproton; bei 2,85-2,6 ppm erscheint H-C(2) als X-Teil des ABX-Systems. Das Massenspektrum mit Piken bei m/e 146 (M^{+}-1), m/e 130 (M^{+}-OH) und m/e 104 ($C_6H_5CNH^{+}$) steht mit der Struktur 13 im Einklang.

Der Versuch die Racematspaltung des 2H-Azirins 13 über den (-)-Camphansäureester (vgl. [23]) zu erreichen (Schema 13) ist im folgenden kurz beschrieben. Die Reaktion von racemischem 13

Schema 13



mit (-)-Camphansäurechlorid (52) in Pyridin lieferte in 62 % Ausbeute den Camphanoyl-ester 53 als Diastereomerengemisch mit einem Drehwert $[\alpha]_D^{22} = - 8,3^\circ$ (Benzol). Die Trennung der diastereoisomeren Ester wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan/Äther erreicht. Der farblose, kristalline (+)-Camphanoyl-ester (+)-53 vom Smp. 103-105,5 zeigte einen Drehwert $[\alpha]_D^{22} = + 123^\circ$ (Benzol), der beim weiteren Umkristallisieren konstant blieb.

(+)-2-Camphanoyl-oxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (53) wurde durch seine spektralen Daten und die Elementaranalysen charakterisiert (vgl. exper. Teil). Es absorbiert im UV.-Spektrum (Äthanol) bei 285 (S, log ϵ = 3,08) und 241 nm (log ϵ = 4,18). Im IR.-Spektrum erscheinen bei 1786 cm^{-1} eine breite Anhydridcarbonylbande, bei 1745 mit Schulter bei 1736 cm^{-1} die Estercarbonylbande und die Absorption der C,N-Doppelbindung. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum absorbieren bei 8,05-7,7 ppm zwei und bei 7,7-7,35 ppm drei aromatische Protonen jeweils als m, bei 4,65-4,2 ppm die OCH_2-Gruppe als AB-Teil eines ABX-Systems und bei 2,75-0,9 ppm weitere 14 H, darunter das Methinproton bei 2,56 ppm als t (J = 4 Hz, X-Teil des ABX-Systems). Die Methylgruppen des Camphansäureesters erscheinen als 3 s bei 1,08, 1,02 und 0,84 ppm. Im Massenspektrum treten neben dem M^++1 (m/e 328) und dem Molekularionenpik (M^+, m/e 327) als intensive Fragmentionenpike $C_6H_5CNCHCH_2^+$ (m/e 130), $C_6H_5CNH_2^+$ (m/e 105), $C_6H_5CNH^+$ (m/e 104) und C_6H_5 (m/e 77) auf. Alle Versuche die Abspaltung der Estergruppierung durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion oder durch Verseifung mit KOH-Lösung zu erreichen, führten nicht zum Alkohol 13. Damit war es nicht möglich, auf diesem Syntheseweg optisch aktive 2H-Azirine mit nur einem chiralen C-Atom (C(2)) zu erhalten.

1.5. Synthese optisch aktiver 2H-Azirine durch Veresterung in Gegenwart optisch aktiver Basen

Als einfacher Weg zur Herstellung chiraler, optisch aktiver Azirine stellte sich die Veresterung des racemischen 2H-Azirins 13 mit achiralen Säureanhydriden in Gegenwart einer optisch aktiven Base heraus, wobei jeweils ein Überschuß des Esters des einen Antipoden erhalten wurde (vgl. [25]). So entsteht bei der Reaktion von 2-Hydroxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (13) mit einem halben Moläquivalent Essigsäureanhydrid in Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart eines Unterschusses an Brucin als optisch aktiver Base in 72 % Ausbeute [5] optisch aktives (+)-2-Acetoxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (54) mit einem Drehwert $[\alpha]_D^{22}$ =+47,1° (Benzol). Der Ester 54 ist bei 100°/10^{-2} Torr destillierbar, ohne daß eine Racemisierung an C(2) eintritt (vgl. exper. Teil). Das Verhältnis der beiden Enantiomeren von 54 wurde ^{1}H-NMR.-spektroskopisch unter Verwendung von $Eu(TFC)_3$ [6] als chiralem Verschiebungsreagenz (vgl.[38]) in $CDCl_3$ zu 3:2 bestimmt. Dieses Verhältnis folgt aus den Integralverhältnissen der Acetylgruppen und der Methinprotonen (X-Teil eines ABX-Systems). Die optische Ausbeute der Reaktion beträgt also ca. 20 %. Bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen 13 und Essigsäureanhydrid in

5) Ausbeute bezogen auf das im Unterschuß eingesetzte Essigsäureanhydrid.

6) $Eu(TFC)_3$: Tris[3-(trifluoromethylhydroxymethylen)-d-camphorato]-Europium.

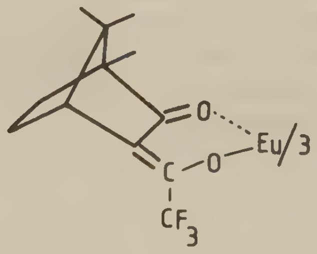
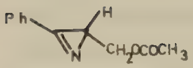
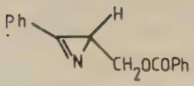
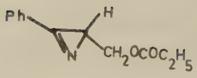


Tabelle 1. Spektrale Daten der optisch aktiven 3-Phenyl-2H-azirine

Verbindung	UV.(EtOH) λ_{max}(nm) (log ϵ)	IR.(CCl_4) (cm^{-1})	^{1}H-NMR.(100MHz)[a] aromat. H
 54	281 (S, 3,08) 241 (4,18)	1751 (C=0, C=N) 1588 (Phenyl) 1496 1459 (δas CH_3)	7,95-7,65;m (2 H) 7,6-7,25;m (3 H)
 55	270 (S, 3,50) 229 (4,01)	1717 (C=0, C=N)[b] 1586 (Phenyl) 1492	8,1-7,15;m[c] (10 H)
 56	282 (S, 3,10) 242 (4,18)	1747 (C=0, C=N) 1593 (Phenyl) 1468 (δas CH_3) 1458	7,95-7,65;m (2 H) 7,65-7,3;m (3 H)

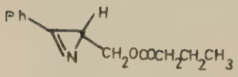
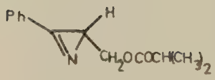
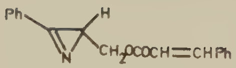
a) NMR.-Spektren in CCl_4; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes Tetramethylsilan (TMS) = 0; Kopplungskonstanten in Hz; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qa = Quadruplett, qi = Quintett und m = Multiplett.

b) IR.-Spektrum in KBr.

c) ^{1}H-NMR.-Spektrum in $CDCl_3$.

H-C(2)	CH_2-C(2)	Estergruppe	$[\alpha]_D^{22}$ (Benzol)
2,35;t-artig[d)] J(AX)=3,5 (1 H)	4,3-3,9;m[e)] J(AB)=12 (2 H)	1,94;s (CH_3)	+ 47,1°
2,64;t[d)] J=4 (1 H)	4,48;d J=4 (2 H)	aromat. H	0
2,41;t[d)] J(AX)=4 (1 H)	4,4-3,95;m[e)] J(AB)=12 (2 H)	2,26;qa, J=7 (<u>CH_2</u>CH_3) 1,1;t, J=7 (CH_2<u>CH_3</u>)	+ 56,7°

d) X-Teil eines ABX-Systems.
e) AB-Teil eines ABX-Systems.

Verbindung	UV.(EtOH) λ_{max}(nm) (log ϵ)	IR.(CCl_4) (cm^{-1})	^{1}H-NMR.(100MHz)[a] aromat. H
 57	281 (S, 3,10) 241 (4,17)	1745 (C=O, C=N) 1586 (Phenyl) 1492 1458 (δ as CH_3)	7,95-7,65;m (2 H) 7,65-7,3;m (3 H)
 58	281 (S, 3,06) 242 (4,14)	1745 (C=O, C=N) 1586 (Phenyl) 1492 1458 (δ as CH_3)	7,95-7,65;m (2 H) 7,65-7,25;m (3 H)
 59	275 (4,38) 248 (4,30) 221 (4,21) 216 (4,22)	1715 (C=O,[g]) 1708 C=N) 1642 (C=C) 1585 1500 (Phenyl) 1495 976 (HC=CH, trans)	8,05-7,1;m (10 aromat. H und CH=C<u>H</u>-Ph)

f) H-C(2), X-Teil eines ABX-Systems und <u>C</u>H(CH_3)$_2$.

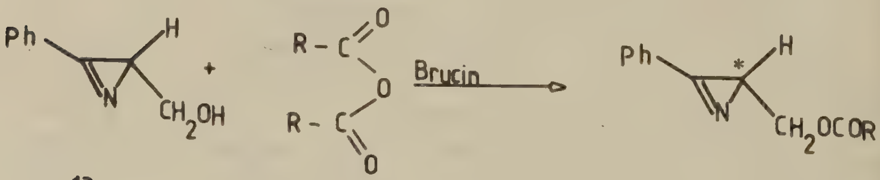
g) IR.-Spektrum in $CHCl_3$.

H-C(2)	CH_2-C(2)	Estergruppe	$[\alpha]_D^{22}$ (Benzol)
2,4;t[d) J(AX)=4 (1 H)	4,4-3,95;m[e) J(AB)=12 (2 H)	2,24;t, J=7, CO$\underline{CH_2}$) 1,63;txqa, J=7 ($CH_2\underline{CH_2}CH_3$) 0,96;t, J=7 ($CH_2CH_2\underline{CH_3}$)	+ 59,8°
2,65-2,2; m[f) (2 H)	4,5-3,9;m[e) J(AB)=12 (2 H)	1,13 und 1,09; 2 d, J=7 (2 CH_3)	+ 5,3°
2,62;t[d) J(AX)=4 (1 H)	4,55-4,2;m[e) (2 H)	6,45;d, J_{trans}=15 (C$\underline{H}$=CH-Ph)	+ 8,4°

Gegenwart optisch aktiver Base ist die Enantioselektivität viel kleiner; man erhält dabei 54 mit einem Drehwert $[\alpha]_D^{22} = + 8,4°$ (Benzol).

In Analogie zur obigen Reaktion reagieren die Anhydride 61-65 mit 13 zu den 2H-Azirinen 55-59 (vgl. Schema 14). Die Verbindungen 54-59 wurden wie üblich durch ihre spektralen Daten und die Elementaranalysen charakterisiert (vgl. Tab. 1 und exper. Teil). Im UV.-Spektrum (Äthanol) weisen die 2H-Azirine 54-58

Schema 14



13

60: R = CH_3	54: R = CH_3
61: R = Ph	55: R = Ph
62: R = C_2H_5	56: R = C_2H_5
63: R = n-C_3H_7	57: R = n-C_3H_7
64: R = i-C_3H_7	58: R = i-C_3H_7
65: R = CH=CH-Ph	59: R = CH=CH-Ph

Absorptionsmaxima bei 229-242 nm (log ϵ = 4,01-4,3) und eine Schulter bei 270-281 nm (log ϵ = 3,06-3,5) auf; 59 zeigt ein λ_{max} bei

275 nm (log ε = 4,38). In den IR.-Spektren von 54 und 56-58 tritt zusammen mit der C,N-Doppelbindung bei 1745-1751 cm^{-1} als breite Bande die Estercarbonylabsorption auf, die beim aromatischen Ester 55 bei 1717 cm^{-1} und beim α,β-ungesättigten 59 bei 1715 bzw. 1708 cm^{-1} erscheint. In den Massenspektren von 54-59 treten keine oder sehr schwache Molekularionenpike auf; als intensive Fragmentionenpike erscheinen jeweils $C_6H_5CNCHCH_2O^+$ (m/e 146), $C_6H_5CNCHCH_2^+$ (m/e 130), $C_6H_5CHNH^+$ (m/e 105), $C_6H_5CNH^+$ (m/e 104), $C_6H_5CN^+$ (m/e 103) und $C_6H_5^+$ (m/e 77). Im ^{1}H-NMR.-Spektrum bilden H-C(2) und CH_2-C(2) jeweils ein ABX-System (vgl. Tab. 1).

Das bei der Reaktion von 2-Hydroxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (13) mit Benzoesäureanhydrid (61) in Gegenwart von Brucin in guter Ausbeute erhaltene 2-Benzoyl-oxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (55) zeigte keine optische Aktivität. Das ^{1}H-NMR.-Spektrum in Gegenwart des chiralen Verschiebungsreagenzes $Eu(TFC)_3$ lieferte durch Integration der zwei Methin- bzw. der Methylensignale den Beweis für das Vorliegen eines Racemates (beobachtet wird eine Aufspaltung der diastereotopen Methin- bzw. Methylenprotonen im Verhältnis 1:1 bei Zugabe von 50 Mol % $Eu(TFC)_3$. Offenbar beeinflussen sterische Faktoren maßgeblich den enantioselektiven Verlauf der Veresterungsreaktion.

2-Propionyl-oxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (56) fällt mit einem Drehwert $[\alpha]_D^{22}$ = + 56,7° (Benzol) an. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum ($CDCl_3$) in Gegenwart von 20 Mol % $Eu(TFC)_3$[7)] ließ sich aus dem Verhältnis der Methin- bzw. Methylenprotonen der beiden Enantiomeren ein Verhältnis von ca. 3:2 abschätzen, was wiederum einer optischen Ausbeute von ca. 20 % entspricht. Auch 2-Butanoyl-oxymethyl-3-

7) Eine weitere Zugabe von $Eu(TFC)_3$ ist aufgrund der auftretenden Linienverbreiterung in diesem Falle wirkungslos.

phenyl-2H-azirin (57) und 2-Isobutanoyl-oxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (58) fallen bei der Reaktion von 13 mit den isomeren Buttersäureanhydriden 62 und 63 enantioselektiv, aber mit sehr unterschiedlichen Drehwerten von $[\alpha]_D^{22}$ = +59,8 und +5,3° (Benzol) an. Auf eine Abschätzung des Enantiomerenverhältnisses mittels ^{1}H-NMR.-Spektroskopie in Gegenwart von $Eu(TFC)_3$ mußte, ebenso wie im Falle von 59 aufgrund der vielen Signale verzichtet werden. Diese überlagern sich bei der Zugabe des Verschiebungsreagenzes, so daß keine Aussage über die optische Ausbeute der Veresterungsreaktion möglich ist. Der geringe Drehwert von 58 könnte jedoch ein weiterer Hinweis für den wichtigen sterischen Einfluß des Restes R auf die Enantioselektivität sein, insbesondere, da auch das ebenfalls mit einem großen Substituenten an C(2) versehene (E)-2-Cinnamoyl-oxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (59) nur einen Drehwert von $[\alpha]_D^{22}$ = + 8,4° (Benzol) aufweist. Die (E)-Konfiguration von 59 folgt aus dem ^{1}H-NMR.-Spektrum.

2. Photolysen optisch aktiver 3-Phenyl-2H-azirine in Gegenwart verschiedener Dipolarophile

2.1. Photochemisch induzierte Cycloadditionen optisch aktiver 3-Phenyl-2H-azirine an Trifluoressigsäuremethylester

Bei der Bestrahlung einer 1,29 x 10^{-2} M benzolischen Lösung von optisch aktivem 2-Acetoxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (54) mit einer Quecksilberhochdrucklampe hinter Pyrex in Gegenwart eines Überschusses an Trifluoressigsäuremethylester entstehen die isomeren 2-Acetoxymethyl-5-methoxy-4-phenyl-5-trifluormethyl-3-oxazoline cis- und trans-67 in 29 bzw. 43 % Ausbeute.[8)] Die

8) Padwa et al. [18] haben unter ähnlichen Bedingungen nur ein Isomeres gefunden. Das zweite, welches sich dünnschichtchromatographisch sehr ähnlich wie das Azirin 54 verhält und deshalb relativ schwer abzutrennen ist, wurde offenbar übersehen.

Konstitution der Verbindungen 67 wurde durch die spektralen Daten und die Elementaranalysen gesichert (vgl. Tab. 2 und exper. Teil). Im UV.-Spektrum (Äthanol) absorbieren die Isomeren 67 bei 245 bzw. 244 nm (log ϵ = 4,16). Im IR.-Spektrum (CCl_4) erscheint bei 1758 bzw. 1757 cm^{-1} die Estercarbonylbande, bei 1631 bzw. 1632 cm^{-1} die Absorption der C,N-Doppelbindung und bei 1201 und 1190 bzw. 1202 bzw. 1192 cm^{-1} die C-F-Banden. Einen Beweis für das Vorliegen der 3-Oxazolinstruktur liefert das ^{13}C-NMR.-Spektrum: C(2) in cis- und trans-67 absorbiert im für 3-Oxazoline typischen Bereich bei 102,6 bzw. 102,5 ppm (vgl. [39]). Die isomere 2-Oxazolinstruktur läßt sich damit und aufgrund des IR.-Spektrums ($\nu_{C=N}$ = 1630 cm^{-1}) durch Vergleich mit Modellsubstanzen ausschließen [40,41]. Die Addition des aus dem Azirin 54 gebildeten 1,3-Dipols an die "aktivierte" Estergruppe erfolgt demnach mit der erwarteten Regioselektivität [42]. Im ^{13}C-NMR.-Spektrum der isomeren cis- und trans-3-Oxazoline 67 absorbieren die Carbonyl-C-Atome bei 170,2 ppm, C(4) bei 162,8 ppm und das C-Atom der Trifluormethylgruppe an C(5) bei 120,7 bzw. 120,8 ppm jeweils als qa mit einer Kopplung ^1J(C,F) = 265,5 bzw. 285,3 Hz. C(5) absorbiert bei 109,3 ppm jeweils als qa (^2J(C,F) = 34,5 bzw. 33,7 Hz), das O-Methylen-C-Atom bei 64,2, das Methoxy-C-Atom bei 51,0 bzw. 50,9 und das Methylgruppen-C-Atom bei 20,6 bzw. 20,5 ppm. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum absorbieren bei 8,15-7,85 bzw. 8,1-7,85 ppm jeweils zwei und bei 7,55-7,1 jeweils drei aromat. Protonen. In cis-67 absorbiert H-C(2) bei 5,81 ppm als t mit J = 5 Hz, die Protonen der Methylengruppe an C(2) erscheinen bei 4,37 ppm als d (J = 5 Hz) und die OCH_3- und Methylprotonen erscheinen bei 3,37 bzw. 2,01 ppm jeweils als s. In trans-67 bilden H-C(2) und die Protonen der Methylengruppe an C(2) ein ABX-System: H-C(2) absorbiert bei 6,15-5,95 ppm als t-artiges m und die Methylenprotonen bilden zwei qa-ähnliche Signalgruppen bei 4,24 und 4,20 ppm mit J(AB) = 11 Hz (AB-Teil eines ABX-Systems). Die Protonen der Methoxyl- bzw. Methylgruppe absorbieren bei 3,29 bzw. 2,01 ppm jeweils als s. Die Zuordnung

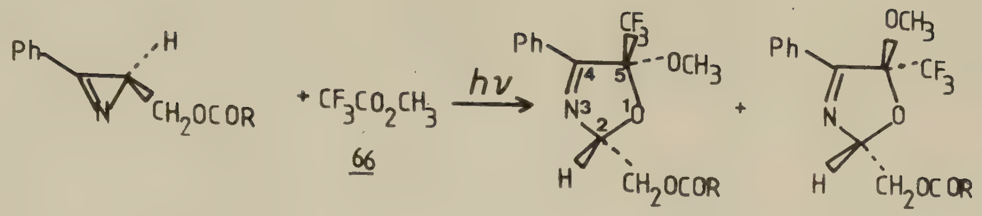
der cis- und trans-Konfiguration beruht auf den ^{1}H-NMR.-Daten (Tab. 2): Eine zu H-C(2) cis-ständige OCH_3-Gruppe sollte eine Verschiebung der Absorption dieses Protons nach tieferem Feld bewirken (vgl.[42]). Die cis- oder trans-Stellung einer CF_3-Gruppe in den 3-Oxazolinen scheint keinen signifikanten Effekt auf die chemische Verschiebung von H-C(2) auszuüben (vgl.[40,42]).[9] Danach absorbiert H-C(2) von trans-67 bei 6,15-5,95 ppm, von cis-67 bei 5,81 ppm ($\Delta\delta$ = 0,24 ppm). Es sei vermerkt, daß in verschiedenen 3-Oxazolinen, in denen H-C(2) trans-ständig zur CF_3-Gruppe an C(5) ist, eine Feinaufspaltung bzw. Signalverbreiterung der Absorption von H-C(2) beobachtet wird. Dieser Effekt wird auch in trans-67 gefunden.

Die bei der Photolyse von 54 ($[\alpha]_D^{22}$ = + 50,8° (Benzol)) gebildeten 3-Oxazoline cis- und trans-67 sind beide optisch inaktiv ($[\alpha]_D^{22}$ = 0° (Benzol)). Die Photolyse führt somit über ein achirales Benzonitrilmethylid oder es entsteht ein chirales Nitrilylid, welches sich bei Raumtemperatur schneller racemisiert als an das Dipolarophil addiert.

Auch die Bestrahlung des optisch aktiven Azirins 54 in Hexan/Äther in Gegenwart eines Überschusses von Trifluoressigsäuremethylester mit einer Quecksilberhochdrucklampe hinter Pyrex bei -60 bis -70° bzw. in Pentan/Äther bei -100 bis -120° lieferte ein Gemisch der isomeren 3-Oxazoline, das optisch inaktiv war (vgl. exper. Teil). Chromatographische Trennung lieferte cis-67

9) Die Richtigkeit der Zuordnung von Konstitution und Konfiguration mittels ^{13}C- und ^{1}H-NMR.-Spektroskopie wurde im Falle von trans-5-Methoxy-2,4-diphenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bewiesen [39].

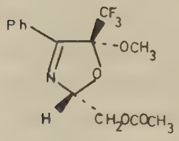
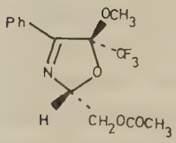
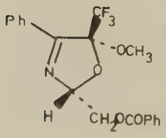
Schema 15



54: R = CH_3
55: R = Ph
56: R = C_2H_5
57: R = n-C_3H_7
58: R = i-C_3H_7

67: R = CH_3
68: R = Ph
69: R = C_2H_5
70: R = n-C_3H_7
71: R = i-C_3H_7

Tabelle 2. Spektrale Daten der 2-Acyloxymethyl-5-methoxy-4-phenyl-5-trifluormethyl-3-oxazoline

Verbindung	UV.(EtOH) λ_{max} (nm) (log ϵ)	IR.(CCl_4) (cm^{-1})	^{1}H-NMR.(100MHz)[a] aromat. H
 **67** cis	245 (4,16)	1758 (C=O) 1631 (C=N) 1583 (Phenyl) 1498 1452 (δas CH_3) 1201 (C-F) 1190	8,15-7,85;m (2 H) 7,55-7,1;m (3 H)
 **67** trans	244 (4,16)	1757 (C=O) 1632 (C=N) 1585 (Phenyl) 1500 1453 (δas CH_3) 1202 (C-F) 1192	8,1-7,85;m (2 H) 7,55-7,10;m (3 H)
 **68** cis	295 (S,2,45) 282 (S,3,09) 249 (3,93) 233 (3,94)	1724 1735 (S, C=O)[d] 1720 (S) 1627 (C=N) 1603 1580 (Phenyl) 1495 1450 (δas CH_3) 1266 (C-F) 1186	8,3-7,15;m (10 H)[e]

a) s. Fußnote a) in Tab. 1.

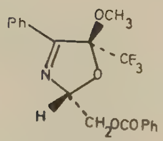
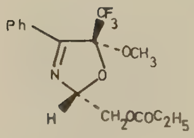
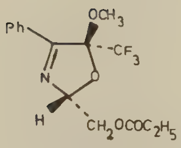
H-C(2)	CH_2-C(2)	OCH_3	Acyloxygruppe
5,81; t J = 5 (1 H)	4,37; d J = 5 (2 H)	3,37; s (3 H)	2,01; s (CH_3)
6,15-5,95; t-artiges m[b)] (1 H)	4,45-4,0; m[c)] J(AB) = 11 (2 H)	3,29; s (3 H)	2,01; s (CH_3)
6,01; t[b)] J(AX) = 5 (1 H)	4,85-4,4; m[c)] J(AB) = 12 (2 H)	3,34; s (3 H)	e)

b) X-Teil eines ABX-Systems.

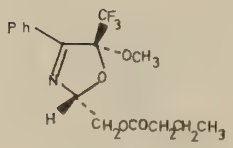
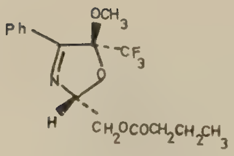
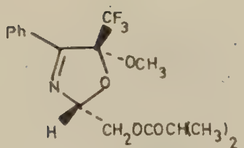
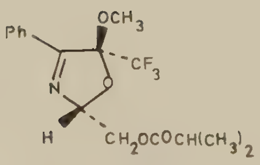
c) AB-Teil eines ABX-Systems.

d) Lösungsmittel: $CHCl_3$.

e) Protonen der Phenylgruppe an C(2) und des aromatischen Acylrestes.

Verbindung	UV.(EtOH) λ_{max} (nm) (log ϵ)	IR.(CCl_4) (cm^{-1})	^{1}H-NMR.(100MHz)[a] aromat. H
 68 trans	308 (2,60) 278 (S,3,24) 245 (S,3,99) 233 (4,05)	1722 (C=O)[d] 1630 (C=N) 1602, 1587, (Phenyl) 1580, 1493 (2 S) 1450 (δas CH_3) 1278 (C-F) 1187	8,2-7,2; m (10 H)[e]
 69 cis	249 (4,21)	1749 (C=O) 1625 (C=N) 1579 (Phenyl) 1495 1449 (δas CH_3) 1196 (C-F) 1185	8,25-7,95; m (2 H) 7,6-7,2; m (3 H)
 69 trans	248 (4,19)	1749 (C=O) 1628 (C=N) 1601 (Phenyl) 1580 1494 1449 (δas CH_3) 1196 (C-F) 1185	8,15-7,80; m (2 H) 7,6-7,25; m (3 H)

H-C(2)	CH_2-C(2)	OCH_3	Acyloxygruppe
6,4-6,15; t-artiges m[b] (1 H)	4,75-4,20; m[c] J(AB) = 11 (2 H)	3,3; s (3 H)	e)
5,84; t (1 H)	4,39; d J = 4 (2 H)	3,34; s (3 H)	2,24; qa, J = 7 ($\underline{CH_2}CH_3$) 1,06; t, J = 7 ($CH_2\underline{CH_3}$)
6,20-6,0; t-artiges m[b] (1 H)	4,45-4,0; m[c] J(AB) = 11 (2 H)	3,27; s (3 H)	2,28; qa, J = 8 ($\underline{CH_2}CH_3$) 1,08; t, J =8 ($CH_2\underline{CH_3}$)

Verbindung	UV.(EtOH) λ_{max} (nm) (log ϵ)	IR.(CCl_4) (cm^{-1})	^{1}H-NMR.(100MHz)[a] aromat. H
 70 cis	249 (4,20)	1746 (C=O) 1626 (C=N) 1578 1495 (Phenyl) 1449 (δas CH_3) 1196 1186 (C-F)	8,15-7,7; m (2 H) 7,5-7,15; m (3 H)
 70 trans	248 (4,23)	1748 (C=O) 1630 (C=N) 1580 1496 (Phenyl) 1450 (δas CH_3) 1199 1189 (C-F)	8,25-7,7; m (2 H) 7,6-7,05; m (3 H)
 71 cis	249 (4,18)	1745 (C=O) 1629 (C=N) 1580 1496 (Phenyl) 1451 (δas CH_3) 1199, 1187 1155 (C-F)	8,2-7,9; m (2 H) 7,55-7,2; m (3 H)
 71 trans	248 (4,18)	1747 (C=O) 1631 (C=N) 1580 1497 (Phenyl) 1451 (δas CH_3) 1199 1189 (C-F)	8,25-7,85; m (2 H) 7,6-7,2; m (3 H)

H-C(2)	CH_2-C(2)	OCH_3	Acyloxygruppe
5,85; t,[b)] J(AX) = 5 (1 H)	4,55-4,2; m[c)] J(AB) = 12 (2 H)	3,41; s (3 H)	2,26; t, J =7,5 (<u>CH</u>$_2$CH$_2$CH$_3$) 1,64; txqa, J=7,5 (CH$_2$<u>CH</u>$_2$CH$_3$) 0,94; t, J = 7,5 (CH$_2$CH$_2$<u>CH</u>$_3$)
6,15-6,0; t-artiges m[b)] (1 H)	4,45-4,0; m[c)] J(AB) = 11 (2 H)	3,33; s (3 H)	2,3; t, J = 7 (<u>CH</u>$_2$CH$_2$CH$_3$) 1,66; txqa, J=7 (CH$_2$<u>CH</u>$_2$CH$_3$) 0,97; t, J = 7 (CH$_2$CH$_2$<u>CH</u>$_3$)
5,84; t[b)] J(AX) = 4,5 (1 H)	4,55-4,2; m[c)] J(AB) = 12 (2 H)	3,39; s (3 H)	2,52; sept. J = 7 <u>CH</u>(CH$_3$)$_2$ 1,15; d, J = 7 (2 CH$_3$)
6,2-6,0; t-artiges m[b)] (1 H)	4,4-4,0: m[c)] J(AB) = 12 (2 H)	3,25; s (3 H)	2,50; sept. J = 6 (<u>CH</u>(CH$_3$)$_2$) 1,11; d, J = 6 (2 CH$_3$)

in reiner Form ($[\alpha]_D^{22}$ = 0° (Benzol)). Trans-67, das sich vom nicht umgesetzten Azirin 54 (ca. 30 %) nur schwer abtrennen läßt, wurde nicht als reine Substanz isoliert. Der Drehwert des Gemisches betrug $[\alpha]_D^{22}$ = 0° (Benzol).

Aus 3-Phenyl-2H-azirinen gebildete Benzonitril-methylide können photochemisch zum 2H-Azirin zurückreagieren (vgl. [43]). Es war deshalb von Interesse, die optische Aktivität des 2H-Azirins 54 bei der Bestrahlung in Abwesenheit von Dipolarophilen zu verfolgen.

Nach dem Bestrahlen einer 1,3 x 10^{-2} M benzolischen Lösung von optisch aktivem 2-Acetoxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (54, $[\alpha]_D^{22}$ = 47° (Benzol)) hinter Pyrex mit einer Quecksilberhochdrucklampe während 2,5 Std. ließ sich 54 in 46 % Ausbeute zurückisolieren. Der Drehwert des zurückisolierten und gereinigten Materials betrug 27,7°, d.h. nur 59 % der ursprünglich vorhandenen optischen Aktivität blieb erhalten. Bei der Photolyse des 2H-Azirins 54 tritt also Racemisierung ein, die am einfachsten mit der Reversibilität der photochemischen 2H-Azirin/Nitrilylid-Umwandlung erklärt werden kann. Nach Photolyse von 54 ($[\alpha]_D^{22}$ = 52,1° (Benzol)) in einem Pentan/Äther-Gemisch bei -100 bis -115° während 1,5 Std. ließen sich 18,5 % 54 ($[\alpha]_D^{22}$ = 31,9° (Benzol)) mit 60 % der ursprünglichen optischen Aktivität zurückisolieren; nach 3stdg. Bestrahlung lagen noch 15 % 54 mit 24 % der ursprünglichen optischen Aktivität vor (vgl. exper. Teil). Diese Versuche zeigen, daß die photochemische Racemisierung des 2H-Azirins 54 über die Nitrilylidzwischenstufe durch Absenkung der Temperatur (bis auf ca. -110°) nicht vermieden werden kann.

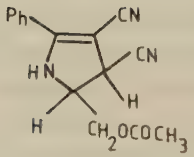
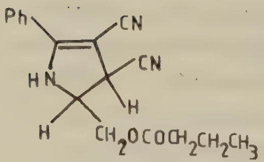
Bei der Bestrahlung benzolischer Lösungen der optisch aktiven 3-Phenyl-2H-azirine 56-58 sowie des optisch inaktiven 55 hinter Pyrex mit einer Quecksilberhochdrucklampe in Gegenwart von Trifluoressigsäuremethylester als Dipolarophil entstanden die 5-Meth-

oxy-4-phenyl-5-trifluormethyl-3-oxazoline 68-71, die jeweils als cis/trans-Gemisch anfielen (vgl. exper. Teil; Schema 15). In keinem Fall waren die Photoprodukte optisch aktiv. Die Struktur der Photoprodukte wurde in üblicher Weise durch die spektralen Daten und die Elementaranalysen gesichert (vgl. Tab. 2, exper. Teil). Die Zuordnung der cis- und trans-Konfiguration der 3-Oxazoline 68-71 erfolgte in Analogie zu 67 aufgrund der chemischen Verschiebung und der Struktur des Signals für H-C(2): Eine zu H-C(2) cis-ständige OCH_3-Gruppe bewirkt eine Verschiebung der Absorption dieses Protons nach tieferem Feld und die trans-ständige CF_3-Gruppe führt zu einer Feinaufspaltung bzw. Signalverbreiterung der Absorption des Methinprotons.

2.2. Photochemisch induzierte Cycloadditionen optisch aktiver 3-Phenyl-2H-azirine an Fumarodinitril

Fumarodinitril ist, nach Padwa et al. (vgl.[44]) ein guter Abfänger für Nitrilylide. Bei der Bestrahlung der optisch aktiven 2H-Azirine 2-Acetoxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (54) und 2-Butanoyloxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (57) in Gegenwart von Fumarodinitril (72) in benzolischer Lösung entstehen in guten Ausbeuten 5-Acetoxymethyl-3,4-dicyano-4,5-dihydro-2-phenyl-pyrrol (74) bzw. 5-Butanoyloxymethyl-3,4-dicyano-4,5-dihydro-2-phenyl-pyrrol (75) (Schema 16; Tab. 3; exper. Teil). Die Verbindungen 74 und 75 sind optisch inaktiv und fallen als Stereoisomerengemisch (an C(4) und C(5)) an; dünnschichtchromatographisch sind cis- und trans-Isomere zu erkennen. Aufgrund der schlechten Trenneigenschaften wurde aber auf eine Auftrennung des Isomerengemisches verzichtet. Das primär gebildete Δ^1-Pyrrolin 74 wurde auch bei Bestrahlung von 54 in Gegenwart von 72 in Äther bei -75° nicht erhalten. Die Struktur der Dihydropyrrole 74 und 75 wurde durch die spektralen Daten und die Elementaranalysen gesichert (vgl. Tab. 3; exper. Teil). Im UV.-Spektrum (Äthanol) absorbieren die Addukte im für diesen Strukturtyp üblichen Bereich bei 309-312 nm (log ϵ = 4,12-4,13). Im IR.-Spektrum findet man bei 3650 bzw.

Tabelle 3. Spektrale Daten der 3,4-Dicyano-2-phenyl-4,5-dihydro-pyrrole

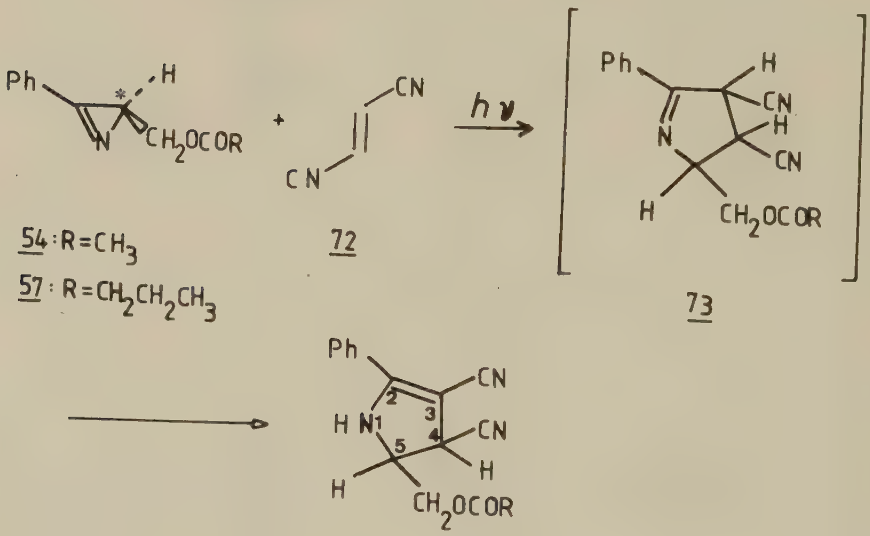
Verbindung	UV.(EtOH) λ_{max} (nm) (log ϵ)	IR.($CHCl_3$) (cm^{-1})	^{1}H-NMR.(100MHz)[a] aromat. H
 74	309 (3,88) 228 (4,12)	3650 (N-H) 2240 (S) 2220 (S) (CN) 2196 1745 (C=O) 1735 (S) 1608 (C=C) 1595 1570 (Phenyl) 1499 1458 (δas CH_3)	7,8-7,2; m (5 H)
 75	312 (3,86) 228 (4,13)	3670 (N-H) 2250 (S) (CN) 2202 1742 (C=O) 1612 (C=C) 1600 1577 (Phenyl) 1503 1462 (δas CH_3) 1440	7,9-7,15; m (5 H)

a) s. Fußnote a) in Tab. 1.

N-H, H-C(4), H-C(5) und CH_2-C(5)	Seitenkette
5,4-5,1; m (1 H) 4,6-3,85; m (4 H)	2,09; s (CH_3)
5,65-5,35; m (1 H) 4,7-3,85; m (4 H)	2,30; t, J = 8 ($\underline{CH_2}CH_2CH_3$) 1,62; t x qa, J = 8 ($CH_2\underline{CH_2}CH_3$) 0,91; t, J = 8 ($CH_2CH_2\underline{CH_3}$)

bzw. 3670 cm^{-1} die Bande der N,H-Schwingung, bei 2196-2250 cm^{-1} die Nitrilbande, bei 1742-1745 cm^{-1} die Estercarbonylschwingung und bei 1608-1612 cm^{-1} die C,C-Doppelbindung. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum

Schema 16



54: R = CH_3
57: R = $CH_2CH_2CH_3$

72

73

74: R = CH_3
75: R = $CH_2CH_2CH_3$

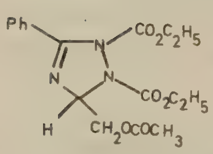
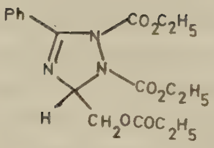
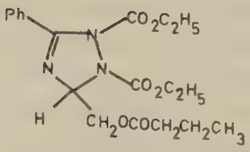
erscheinen das NH-Proton, H-C(4), H-C(5) und die Methylenprotonen an C(5) der cis, trans-Isomeren von 74 und 75 jeweils als m bei 5,4-5,1 bzw. 5,65-5,35 ppm (jeweils 1 H) und bei 4,6-3,85 bzw. 4,7-3,85 ppm (jeweils 4 H).

2.3. Photochemisch induzierte Cycloadditionen optisch aktiver 3-Phenyl-2H-azirine an Azodicarbonsäurediäthylester

3-Phenyl-2H-azirine liefern bei Bestrahlung in Gegenwart von Azodicarbonsäurediäthylester (76) Δ^3-1,2,4-Triazoline [45]. Die bei dieser Reaktion erzielten guten Ausbeuten und das Entstehen nur eines Produktes (im Gegensatz z.B. zum Trifluoressigsäuremethylester) legten es nahe, diese Umsetzungen auch mit den chiralen Azirinen auszuführen.

Bestrahlung einer 1,48 x 10^{-2} M benzolischen Lösung des optisch aktiven 2-Acetoxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (54) in Gegenwart eines Überschusses von Azodicarbonsäurediäthylester mit einer Quecksilberhochdrucklampe hinter Pyrex während 15 Std. lieferte nach chromatographischer Reinigung in 83 % Ausbeute optisch inaktives 5-Acetoxymethyl-1,2-bis(äthoxycarbonyl)-3-phenyl-Δ^3-1,2,4-triazolin (77; Schema 17) als zähes Öl. Das UV.-Spektrum (Äthanol) von 77 weist ein Absorptionsmaximum bei 238 nm (log ϵ = 4,12) auf. Im IR.-Spektrum ($CHCl_3$) tritt die breite Estercarbonylbande bei 1747 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1723 cm^{-1} auf und die C,N-Doppelbindung absorbiert bei 1638 cm^{-1} mit zwei Schultern bei 1642 und 1625 cm^{-1}. Das ^{1}H-NMR.-Spektrum ($CDCl_3$) weist im Bereich der aromatischen Protonen zwei m bei 8,05-7,7 und 7,65-7,25 ppm auf, die zwei bzw. drei H entsprechen. H-C(5) und die Protonen der Methylengruppe an C(5) bilden ein ABX-System: H-C(5) absorbiert bei 6,03 ppm als t-artiges Signal mit einer Kopplungskonstante J(AX) = 3 Hz als X-Teil des ABX-Systems. Bei 4,6-4,05 ppm erscheint ein breites m, das den Absorptionen der Protonen der Methylengruppe an C(5), die den AB-Teil des ABX-Systems darstellen, und der Estermethylengruppen an N(1) und N(2) entspricht. Die Estermethylgruppen treten bei 1,34 und 1,16 ppm jeweils als t mit einer Kopplungskonstanten von J = 7,5 Hz auf. Das Massenspektrum weist neben dem Molekularionenpik (M^+, m/e 363) intensive Fragmentionenpike bei $M^+ - CH_3CO_2$ (m/e 304), $M^+ - CH_2OCOCH_3$ (m/e 290),

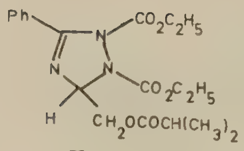
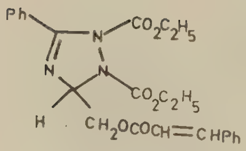
Tabelle 4. Spektrale Daten der 1,2-Bis(äthoxycarbonyl)-3-phenyl-Δ^3-1,2,4-triazoline

Verbindung	UV.(EtOH) λ_{max} (nm) (log ϵ)	IR.($CHCl_3$) (cm^{-1})	^1H-NMR(100MHz)[a)] aromat. H
 77	238 (4,12)	1747 (C=O) 1723 (S) 1638 1642 (S) (C=N) 1625 (S) 1608 (Phenyl) 1585 1499 (δ as CH_3)	8,05-7,7; m (2 H) 7,65-7,25; m (3 H)
 78	239 (4,11)	1745 (C=O) 1722 (S) 1640 (S) (C=N) 1638 1607 1585 (Phenyl) 1499 1454 (δ as CH_3)	8,0-7,65; m (2 H) 7,65-7,2; m (3 H)
 79	238 (4,08)	1745 (C=O) 1722 (S) 1638 (C=N) 1584 (Phenyl) 1498 1453 (δ as CH_3)	7,9-7,65; m (2 H) 7,55-7,15; m 7,55-7,15; m (3 H)

a) s. Fußnote a) in Tab. 1.

Estermethylen am N und O-Methylen	Estermethyl am N	H-C(5)	Seitenkette
4,6-4,05; m (6 H)	1,34 und 1,16; 2 t, J = 7,5 (6 H)	6,03; t-artiges m[b] J(AX) = 3	1,93; s (CH_3)
4,55-3,9; m (6 H)	1,32 und 1,12; 2 t, J = 7 (6 H)	6,0; t-artiges m[b] J(AX) = 3 (1 H)	2,18; qa J = 7 ($\underline{CH_2}CH_3$) 1,04; t J = 7 ($CH_2\underline{CH_3}$)
4,55-4,0; m (6 H)	1,31 und 1,12; 2 t, J = 7 (6 H)	6,03; t-artiges m[b] J(AX) = 3 (1 H)	2,15; t J = 7 (2 H) 1,57; dxt, J = 7 (2 H) 0,86; t J = 7 (3 H)

b) X-Teil eines ABX-Systems.

Verbindung	UV.(EtOH) λ_{max} (nm) (log ϵ)	IR.($CHCl_3$) (cm^{-1})	^{1}H-NMR(100MHz)[a] aromat. H
 **80**	238 (4,11)	1739 (C=O) 1720 (S) 1605 1583 (Phenyl) 1493 1452 (δas CH_3)	7,9-7,7; m (2 H) 7,5-7,25; m (3 H)
 **81**	300 (4,31) 273 (4,26) 250 (4,26) 243 (4,25)	1730 (br., C=O) 1640 (C=N) 1584 (Phenyl) 1499 1453 (δas CH_3)	8,0-7,1; m (10,5 H)[c]

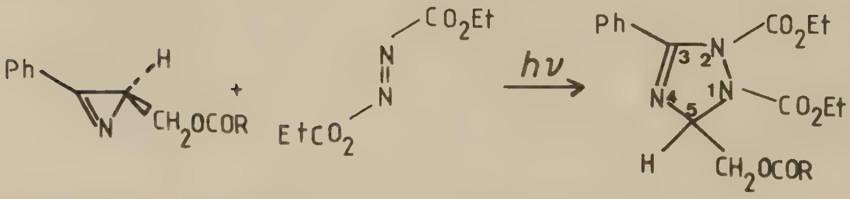
c) 10 aromat. H und C<u>H</u>=CH-Ph in trans-81.

d) Gesamtintegral dieser Signale für C<u>H</u>=C<u>H</u>-Ph in cis- und trans-81: ca. 1,5 H.

Estermethylen	Estermethyl	H-C(5)	Seitenkette
4,55-4,0; m (6 H)	1,34 und 1,12; 2 t, J = 7 (6 H)	6,04; t-ar- artiges m[b)] J(AX) = 3	2,43; sept., J = 7 (C<u>H</u>(CH_3)$_2$) 1,10; d, J = 7 (CH(<u>CH_3</u>)$_2$)
4,65-3,95; m (6 H)	1,5-1,0; 4 t J = 7 (6 H)	6,2-6,05; m[b)] (1 H)	6,87; d, J =13 5,76; d, J = 13 6,28; d, J = 16[d)]

$C_2H_5CO_2NHCO_2C_2H_5^+$ (m/e 174), $C_6H_5CNCHCH_2O^+$ (m/e 146), $C_6H_5CNH^+$ (m/e 104) und C_6H_5 (m/e 77) auf (vgl. [45]).

Schema 17



54: R = CH_3
56: R = C_2H_5
57: R = n-C_3H_7
58: R = i-C_3H_7
59: R = CH=CH-Ph

77: R = CH_3
78: R = C_2H_5
79: R = n-C_3H_7
80: R = i-C_3H_7
81: R = CH=CH-Ph

Auch die Photolyse von optisch aktivem 2-Acetoxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (54) in Gegenwart eines Überschusses an Azodicarbonsäurediäthylester in einem Pentan/Äther-Gemisch bei -70 bis -75° während 7 Std. lieferte nach chromatographischer Aufarbeitung optisch inaktives 77.

Bei der Bestrahlung der chiralen 3-Phenyl-2H-azirine 56-59 in Gegenwart von Azodicarbonsäurediäthylester (76) fallen in guten

Ausbeuten als einzige Produkte die optisch inaktiven 1,2-Bis-(äthoxycarbonyl)-3-phenyl-Δ^3-1,2,4-triazoline 78-81 an. Die Struktur der Addukte steht im Einklang mit den spektralen Daten (vgl. Tab. 4, Schema 17 und exper. Teil).

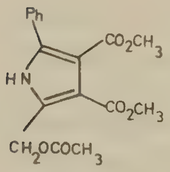
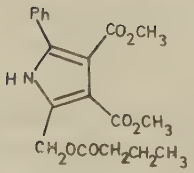
Das Triazolin 81 erwies sich im ^{1}H-NMR.-Spektrum als ein Gemisch des (E)- und (Z)-Isomeren der C,C-Doppelbindung der Seitenkette an C(5). Im (Z)-Isomeren absorbiert H-C(4') bei 5,76 und H-C(5') bei 6,87 ppm jeweils als d mit einer vicinalen Kopplungskonstanten $^3J_{cis}$ = 13 Hz. Im (E)-Isomeren erscheint H-C(4') bei 6,28 ppm mit $^3J_{trans}$ = 16 Hz; die Absorption von H-C(5) fällt mit derjenigen der aromatischen Protonen zusammen. Aus den Intensitäten der Vinylprotonen folgt ungefähr ein 1:1-Verhältnis zwischen (E)-und (Z)-Isomerem. Ob die (E),(Z)-Isomerisierung vor oder nach der Addition an Azodicarbonsäurediäthylester erfolgt, wurde nicht untersucht.

Das photochemisch aus (E)-Cinnamoyl-oxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (59) gebildete Benzonitril-methylid könnte eine intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition an die C,C-Doppelbindung der Seitenkette eingehen, obwohl intermolekulare Additionen an nicht aktivierte Ester bisher nicht beobachtet wurden [39]. (vgl. dazu [46]). Aus diesem Grunde wurde die Photolyse ohne Abfänger durchgeführt. Beim Bestrahlen von 59 in Benzol mit einer 500 W Quecksilberhochdrucklampe hinter Pyrex konnte jedoch kein einheitliches Produkt erhalten werden; aufgrund der geringen Ausbeuten wurde auf eine Charakterisierung der Produkte verzichtet (vgl. exper. Teil).

2.4. Photochemisch induzierte Cycloadditionen optisch aktiver 3-Phenyl-2H-azirine an Acetylendicarbonsäuredimethylester

Benzonitril-methylide reagieren mit Acetylendicarbonsäureestern zu 2H-Pyrrolen. Falls im Ausgangsazirin an C(2) ein H vorhanden ist, isomerisieren sich diese Primärprodukte zu den entsprechen-

Tabelle 5. Spektrale Daten der 2-Phenyl-pyrrol-3,4-dicarbonsäure-dimethylester

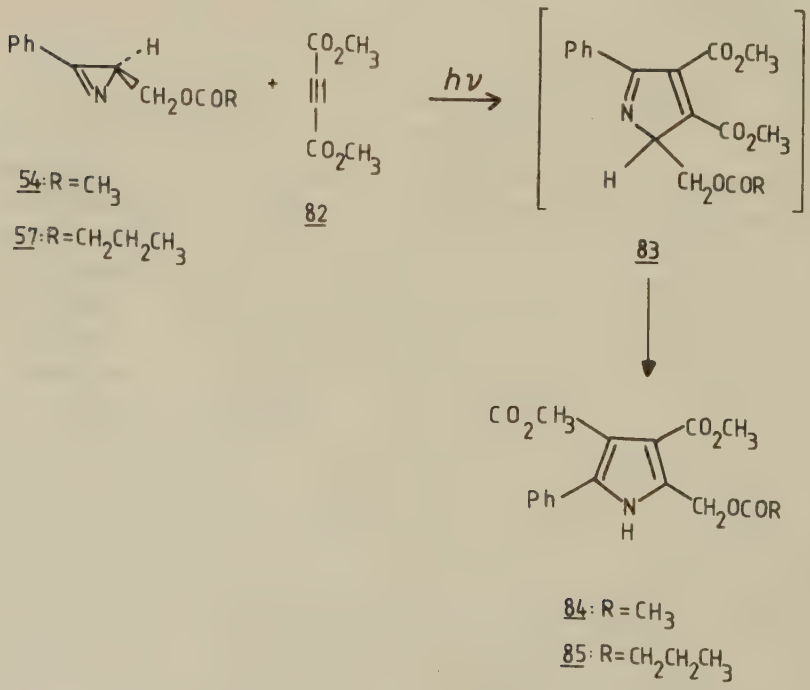
Verbindung	UV.(EtOH)	IR.($CHCl_3$)	^{1}H-NMR.(100MHz)[a]
 **84**	270 (4,18)	3400 (N-H) 1723 (br., C=O) 1488 (Phenyl) 1452, 1440 (δ as CH_3)	7,55-7,15; m (5 H)
 **85**	270 (4,10)	3405 (N-H) 1720 (br., C=O) 1585, 1495 (Phenyl) 1458, 1445 (δ as CH_3)	7,6-7,05; m (5 H)

a) s. Fußnote a) in Tab. 1.

N-H	CH_3 der Estergruppen an C(3) und C(4)	CH_2O - C(5)	Seitenkette
9,6-9,25; br. s (1 H)	3,82 und 3,77; 2 s (6 H)	5,34; s (2 H)	2,07; s (CH_3)
9,75-9,4; br. s (1 H)	3,78 und 3,75; 2 s (6 H)	5,33; s (2 H)	2,30; t, J = 7 ($\underline{CH_2}CH_2CH_3$) 1,63; qa-artiges m, J = 7 ($CH_2\underline{CH_2}CH_3$) 0,93; t, J = 7 ($CH_2CH_2\underline{CH_3}$)

den Pyrrolen [47]. Die Bestrahlung von ca. 8×10^{-3} M benzolischen Lösungen von optisch aktivem 2-Acetoxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (54) bzw. von Butanoyloxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (57) in Gegenwart von überschüssigem Acetylendicarbonsäuredimethylester (82) mit einer Quecksilberhochdrucklampe hinter Pyrex lieferte wie erwartet als einzige Produkte die achiralen 5-Acetoxymethyl-2-phenyl-pyrrol-3,4-dicarbonsäuredimethylester (84) bzw. 5-Butanoyloxymethyl-2-phenyl-pyrrol-3,4-dicarbonsäuredimethylester (85) (vgl. Schema 18).

Schema 18



Das primär gebildete 2H-Pyrrol 83 ließ sich auch bei der Bestrahlung von 54 in Gegenwart von 82 in einem Hexan/Äther-Gemisch bei -75° nicht nachweisen (vgl. exper. Teil). Die Photoprodukte

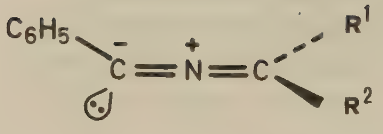
84 und 85 wurden wiederum durch die spektralen Daten und die Elementaranalysen charakterisiert (vgl. Tab. 5 und exper. Teil). Im UV.-Spektrum (Äthanol) tritt ein Absorptionsmaximum bei 270 nm (log ϵ = 4,10 und 4,18) auf (vgl. [47]). Im IR.-Spektrum erscheint bei 3400 bzw. 3405 cm^{-1} die NH-Bande und bei 1720 bzw. 1723 cm^{-1} breite Banden für die Carbonylschwingung. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum erscheint das NH-Proton als breites Signal, bei 9,60-9,25 bzw. 9,75-9,40 ppm; diese Absorption verschwindet beim Schütteln mit D_2O.

3. Zusammenfassung und Diskussion

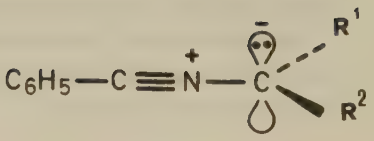
Die Bestrahlung der optisch aktiven 3-Phenyl-2H-azirine (optische Reinheit von 54 z.B. ca. 20 %) in Gegenwart von Trifluoressigsäuremethylester bzw. Azodicarbonsäurediäthylester führt in guten Ausbeuten zu den entsprechenden chiralen, fünfgliedrigen Heterocyclen. Diese sind, auch wenn die Photolyse bei tiefen Temperaturen ($\approx -100^{\circ}$) ausgeführt wird, optisch inaktiv. Die Bestrahlung von optisch aktivem 2H-Azirin 54 unter den üblichen Bedingugen ohne Abfänger führt, auch bei tiefen Temperaturen, zu einer Racemisierung des 2H-Azirins, wahrscheinlich über die Nitrilylidzwischenstufe. Diese Befunde können folgendermaßen gedeutet werden (vgl. Einleitung): Entweder die Ringöffnung des 2H-Azirins erfolgt unter Bildung racemischer Dipole oder der gebildete Dipol ist achiral oder es entsteht ein chiraler Dipol, der sich aber rascher racemisiert als an die verwendeten Dipolarophile addiert.

Die möglichen Strukuren des Benzonitril-methylids (2) sind in Schema 19 aufgezeigt (vgl. [2]). Die dipolaren allenyl-artigen bzw. propagyl-ähnlichen Strukturen a und b erfordern gestreckte dipolare Spezies. Die Strukturen a und b werden ergänzt durch die gestreckte σ,π-Diradikalstruktur c. Die Benzonitril-methylide können als Teilchen mit teilweise zwitterionischem und teilweise

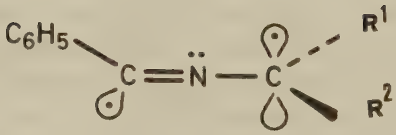
Schema 19



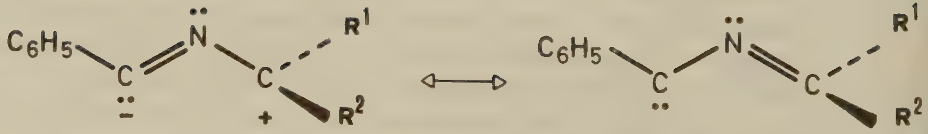
a



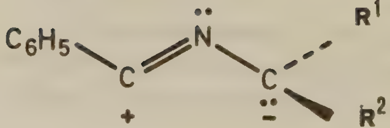
b



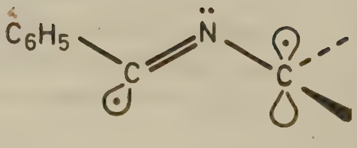
c



d



e

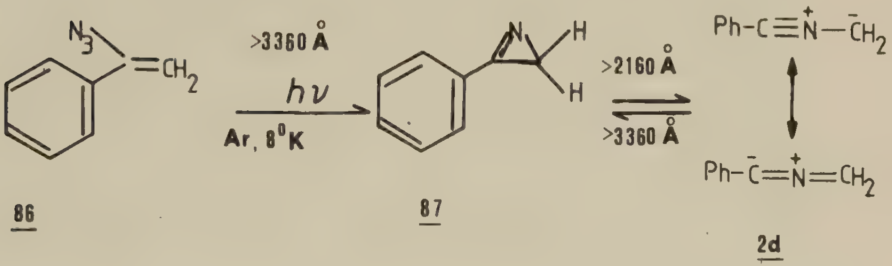


f

diradikalischem Charakter angesehen werden. Als gewinkelte Strukturen sind d mit Singulett-Carben-Charakter, das allylanion-artige e und das biradikalische f denkbar.

Optisch aktive fünfgliedrige Heterocyclen wären nur durch Reaktion eines Dipolarophils mit einem optisch aktiven, chiralen Benzonitril-methylid zu erwarten; damit sind im Falle von c und b (wegen der zu erwartenden Planarität oder leicht erfolgenden Racemisierung des Carbanions) keine optisch aktiven Produkte zu erwarten. Von Chapman und Le Roux [48] wurde kürzlich die Photolyse von α-Azido-styrol 86 in einer Argonmatrix bei 8° K beschrieben (Schema 20). Dabei wurde vom gebildeten Azirin 87 das IR.-

Schema 20



Spektrum aufgenommen, welches bei 1755 cm^{-1} die Bande für die C,N-Doppelbindung aufweist. Beim Bestrahlen von 87 (λ>2160 A) wurde ein photostationäres Gleichgewicht von 87 und Nitrilylid 2d erhalten; die Bestrahlung von 2d (λ > 3360 A) ergab wiederum das Azirin 87. Das Benzonitril-methylid 2d weist im IR.-Spektrum eine Bande bei 1930 cm^{-1} auf, was darauf hindeutet, daß die in Schema 19 aufgezeigten gewinkelten Strukturen d, e und f keinen großen Beitrag zum Grundzustand des Nitrilylids 2d leisten. Die

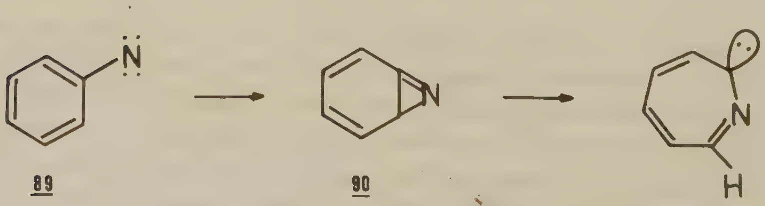
Bande steht im Einklang mit der chiralen Heterokumulen-Struktur a oder der Nitrilylid-Struktur b. Eine Addition von Dipolarophilen an die chirale Allenstruktur a sollte zu chiralen, optisch aktiven Heterocyclen führen (vgl. Einleitung). Dies wird, wie erwähnt nicht gefunden, d.h. die Struktur b würde somit die beste Beschreibung für den 1,3-Dipol darstellen.

Den Nitrilyliden verwandte, stabile Nitriliumbetaine, nämlich die Nitriloxide, besitzen erstaunlich kleine Dipolmomente (μ =

a b

2,75 D, vgl. [49]), was wiederum nur mit einer Überlagerung von Strukturen des Typs a und b zu erklären ist. Die beste strukturelle Beschreibung für Nitriliumbetaine, d.h. auch für das Nitrilylid, ist somit wahrscheinlich die Kombination aus den Strukuren a und b. Der Beitrag der gewinkelten Grenzstrukturen d, e und f zur Struktur des Grundzustandes des Nitrilylids 2 ist für den von Chapman und Le Roux beschreibenen Fall sehr klein (IR.-Evidenz, $\nu_{C=N}$), jedoch nimmt der aus dem Phenylazid gebildete Dipol 1-Aza-1,2,4,6-cycloheptatetraen (91) (Schema 21) offenbar zwang-

Schema 21



89 90 91

los auch gewinkelte Strukturen an. Die leichte Bildung der gewinkelten Dipole ist auch für den Fall der aus den optisch aktiven Azirinen erzeugten Benzonitril-methylide möglich. Die oben gemachten Bemerkungen gelten unter der Annahme, daß Substituenten am C(2) des 2H-Azirins keinen wesentlichen Einfluß auf die Dipolstruktur ausüben und daß die Strukturen bei 8° K und 173° K die gleichen sind.

Die neu synthetisierten, an C(2) chiralen, optisch aktiven 3-Phenyl-2H-azirine sind also offenbar zur Synthese optisch aktiver , chiraler fünfgliedriger Ringsysteme ungeeignet, weil die photochemisch gebildeten Benzonitril-methylide offenbar achiral sind oder es rasch werden. Sie stellen jedoch potentielle Bausteine zur Synthese cyclischer, optisch aktiver Heterocyclen durch thermische Reaktionen (z.B. 1,3-dipolare Cycloadditionen, Diels-Alder-Reaktionen oder Reaktionen mit Carbenen) an der C,N-Doppelbindung der Azirine dar, wobei die Konfiguration an C(2) erhalten bleibt.

B. EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Bemerkungen.: siehe Teil I

1. Versuche zur Synthese von optisch aktiven 2H-Azirinen

1.1. Via N,N-Dimethylhydrazone optisch aktiver Ketone

1.1.1. Hydratropsäure (22)

In Analogie zu [26] wurden in einem 3000 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und mechanischem Rührer 150 g Magnesiumsulfat, 625 ml Wasser, 750 ml Aceton und 134 g (1 mol) Hydratropaldehyd (21) gemischt, unter starkem Rühren bei 70° langsam 173,8 g (1,1 mol) Kaliumpermanganat durch einen Liebigkühler zugegeben und dann weitere 1,5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit 10proz. wässriger KOH-Lösung auf pH 8 gebracht, der entstandene Braunstein abfiltriert und das Filtrat mit 2 N Salzsäure auf pH 2 angesäuert. Die Lösung wurde mehrmals mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und bei 75°/1 Torr destilliert; Ausbeute an 22 108 g (72 %). IR.: 1710 mit Schultern bei 1720 und 1705 (C=O), 1604 und 1499 (Aromat).- ^{1}H-NMR.: 12,1-11,9 (br. s, COOH); 7,25 (s, 5 aromat. H); 3,64 (qa, J = 7, H-C(2)); 1,22 (d, J = 7, CH_3).

1.1.2. Racematspaltung in (S)-(+)-Hydratropsäure ((S)-22) und (R)-(-)-Hydratropsäure ((R)-22)

Nach [27] wurde eine Lösung von 90 g Strychnin und 40 g (R,S)-22 in 400 ml warmem 75proz. wäßrigem Alkohol über Nacht bei 0° stehengelassen und lieferte 60 g Strychninsalz in Form rhombischer Kristalle. Beim Konzentrieren der Mutterlauge fielen nochmals 25 g des Salzes aus. Nach fünfmaligem Umkristallisieren und Abspaltung des Strychnins erhielt man 9 g reiner (S)-(+)-Hydratropsäure ((S)-22) vom Sdp. 75°/1 Torr und einem Drehwert $[\alpha]_D^{22}$ =

+ 92,7° (Benzol) (Literaturwert von optisch reinem (S)-<u>22</u> $[\alpha]_D^{22}$ = + 92,5° (Benzol)[27].
Aus der Mutterlauge wurde durch zwei weitere Kristallisationen wieder Strychninsalz ausgefällt und abgetrennt. Die verbliebene Flüssigkeit enthielt R-(-)-Hydratropsäure stark angereichert. Aus dem Drehwert $[\alpha]_D^{22}$ = -46° (Benzol) folgt eine optische Reinheit von 50 %.

1.1.3. (S)-(+)-Methyldesoxybenzoin ((S)-24)

Eine Mischung von 4,45 g (29,6 mmol) (S)-<u>22</u> und 2g Phosphortrichlorid wurden im Wasserbad während einer Stunde auf ca. 90° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT. wurde die untere Phase des (S)-(+)-Hydratropsäurechlorids (<u>23</u>) abdekantiert und bei 80°/0,5 Torr destilliert. IR.: 1789 (C=O, Säurechlorid), 1602 und 1498 (Aromat), 1457 (δas CH_3).- ^{1}H-NMR.: 7,26 (s, 5 aromat. H); 4,01 (qa, J = 7, H-C(2)); 1,46 (d, J = 7, CH_3).
Zu einer eisgekühlten Lösung von 0,035 mmol Phenylmagnesiumbromid (hergestellt aus 5,49 g Brombenzol und 0,88 g Magnesium) in 200 ml Äther fügte man in kleinen Portionen 2,75 g (0,015 mmol) trockenes [50], feingepulvertes $CdCl_2$. Danach wurde das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung bei RT. 3 Std. stehengelassen. Eine Lösung des Säurechlorids <u>23</u> in 10 ml trockenem Äther wurde tropfenweise zugegeben und die Lösung 3 Std. gerührt. Bei 0° wurde mit 1 N Schwefelsäure versetzt, die Ätherphase je zweimal mit Wasser und verdünnter Na_2CO_3-Lösung gewaschen, getrocknet und eingeengt. Destillation bei 115°/1 Torr lieferte 2 g (32 %) gas-chromatographisch reines (S)-<u>24</u> mit $[\alpha]_D^{22}$ = + 147,8° ($CHCl_3$) (Literaturwert von optisch reinem (S)-<u>24</u> $[\alpha]_D^{22}$ = + 202° ($CHCl_3$) 51). IR.: 1710, 1690 (C=O), 1602, 1586 und 1498 (Aromat), 1452 (δas CH_3).- ^{1}H-NMR.: 8,0-7,7 (m, 2 aromat. H); 7,4-6,95 (m, 8 aromat. H); 4,46 (qa, J = 7, H-C(2)); 1,39 (d, J = 7, CH_3).-

$C_{15}H_{14}O$	Ber.:	C 85,68	H 6,71 %
(210,26)	Gef.:	C 85,39	H 6,58 %.

Aus der unter 1.1.2. beschriebenen (R)-(-)-Hydratropsäure ((R)-22) erhielt man auf dem gleichen Weg (R)-(-)-Methyldesoxybenzoin ((R)-24) mit $[\alpha]_D^{22} = -100,2^\circ$ ($CHCl_3$).

1.1.4. Umsetzung von (S)-(+)-Methyldesoxybenzoin (24) mit 1,1-Dimethylhydrazin

Eine Mischung von 1 g (4,76 mmol) (S)-24 und 1 g (16,6 mmol) 1,1-Dimethylhydrazin wurden in 5 ml Äthanol 3 Tage auf 65° erhitzt. Nach Trocknung und chromatographischer Aufarbeitung erhielt man 850 mg (85 %) an optisch inaktivem 24 zurück. Das entsprechende N,N-Dimethylhydrazon konnte nicht isoliert werden. Ein Kontrollexperiment zeigte, daß (S)-(+)-24 bereits beim dreistündigen Erwärmen unter den obigen Bedingungen vollständig racemisiert.

1.1.5. 2-Methyl-2,3-diphenyl-2H-azirin

Zu Vergleichszwecken wurde auf dem von Bestmann et al. [52] beschriebenen Weg racemisches 2-Methyl-2,3-diphenyl-2H-azirin hergestellt. Zu 130 g (1,066 mol) 1-Phenyläthanol wurden bei 20° 123 ml (180 g 47,5proz. Lösung, 1,067 mol) Bromwasserstoffsäure zugetropft. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Na_2SO_4 und anschließend im Exsikkator über NaOH getrocknet. Fraktionierte Destillation lieferte 60 g (26 %) 1-Phenyläthylbromid vom Sdp. 92-94°/8 Torr. 65stdg. Erhitzen unter Rückfluß von 146,2 g (0,557 mol) Triphenylphosphin und 102 g (0,557 mol) Phenyläthylbromid in 250 ml absolutem Toluol lieferte 179 g (72 %) Phenyläthylphophoniumbromid.

In eine Lösung von 33 g (0,27 mol) Benzaldoxim in 150 ml absolutem Äther wurde Chlor eingeleitet, bis sich diese blau-grün verfärbte. Innerhalb von 10 min. fiel ein weißer Niederschlag aus, der abgenutscht wurde. Durch die verbleibende Lösung wurde nochmals Chlor durchgeleitet, wobei sich ein Öl und an den Wänden des Reaktionsgefäßes Kristalle bildeten. Das Öl und die Kristalle

wurden vereinigt und nach Kühlen erhielt man 4,95 g (16 %) an Benzhydroximsäurechlorid.
Aus 17,88 g (50 mmol) (1-Phenyl-äthyl)-triphenylphosphoniumbromid stellte man nach der Natriumamidmethode [52] eine salzfreie benzolische Lösung des Ylids her und tropfte bei 6-8° während 1 Std. 2,86 g (20 mmol) Benzhydroximsäurechlorid in 30 ml Benzol zu. Der Festkörper wurde abgesaugt, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der ölige Rückstand im Vakuum bei 125-130°/10^{-1} Torr destilliert. Nach Chromatographie mit Hexan/Äther 4:1 und Umkristallisation aus Hexan/Äther 9:1 erhielt man 1,25 g (30 %) 2-Methyl-2,3-diphenyl-2H-azirin. UV.: λ(max) 283 (Sch, 2,89), 244 (4,07).-IR.: 1741 (C=N), 1605, 1583 und 1499 (Aromat), 1451 (δas CH_3).- ^{1}H-NMR.: 8,2-7,9 (m, 2 aromat. H); 7,85-7,6 (m, 3 aromat. H); 7,6-7,2 (m, 5 aromat. H); 2,09 (s, CH_3).- MS.: 207 (M^+, 91), 206 (100), 166 (17), 165 (20), 130 (12), 105 (14), 103 (53), 102 (12), 78 (36), 77 (32), 51 (11).

1.2. Via Hydrazone aus optisch aktiven Hydrazinen

1.2.1. Synthese optisch aktiver Hydrazine

1.2.1.1. (+)-N-(1-Methyl-2-phenyläthyl)-N-methylhydrazin (29)

10 g (0,054 mol) D-Methamphetamin (28) wurden in 110 ml Wasser gelöst, mit 0,3 ml konz. Salzsäure versetzt und unter Rühren bei RT. langsam mit 7,1 g (0,1 mol) Natriumnitrit versetzt. Anschliessend wurde 3 Std. auf 70-80° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das gebildete gelbe Öl mit Äther extrahiert und über $MgSO_4$ getrocknet, Destillation bei 110°/11 Torr ergab 9,6 g (83 %) an (+)-N-(1-Methyl-2-phenyläthyl)-N-methyl-N-nitrosoamin. IR.(Film): 1608, 1597 und 1498 (Aromat), 1465, 1455 und 1435 (NN=O).- ^{1}H-NMR.: 7,18 (s, 5 aromat. H); 4,84 (qa, J = 7, H-C(1)); 2,93 (d mit FS, J ≈ 8 , 2H-C(2)); 2,80 (s, NCH_3); 1,37 (d, J = 7, CH_3-C(1)).- MS.: 178 (M^+, 4), 148 (20), 91 (100), 87 (15), 65 (29), 56 (36), 55 (23), 51 (14), 42 (52).-

7,5 g (0,042 mol) 29 in 18 ml Eiseesig wurden während 20 min. unter Rühren zu einer Suspension von 16,4 g (0,25 mol) Zink in 22 ml Wasser unter Eiskühlung zugegeben und dann über Nacht bei RT. gerührt. Nach Abfiltriren von nicht umgesetztem Zink wurde mit 40proz. wäßriger NaOH-Lösung versetzt und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen über KOH wurde 30 bei 120°/11 Torr destilliert (6,9 g, 81 %). Gemessener Drehwert $[\alpha]_D^{22} = + 8,8°$ ($CHCl_3$).- IR.(Film): 3318 (NH), 1605, 1590 und 1498 (Aromat), 1458 (as CH_3).- ^{1}H-NMR.: 7,07 (s, 5 aromat. H); 3,2-2,1 (m mit s bei 2,40 für NCH_3, Gesamtintegral: 8 H, NCH_3, 2H-C(2), H-C(1) und NH_2); 0,84 (d, J = 7, CH_3-C(1)).- MS.(HCl-Salz): 164 (M^+,1), 117 (5), 91 (20), 74 (5), 73 (100), 65 (7), 58 (21), 56 (26).
Die Synthese mit diesem optisch aktiven Hydrazin wurde nicht weitergeführt.

1.2.1.2. (S)-(-)-N-Amino-2-(methoxymethyl)-pyrrolidin (29) (vgl. [36])

1.2.1.2.1. (S)-(+)-2-(Hydroxymethyl)-pyrrolidin (40)

Gemäß [36] wurden in einem 500 ml Dreihalskolben mit mechanischem Rührer, Rückflußkühler mit Trockenrohr und Gaseinleitungsrohr 200 ml trockenes Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt und während 30 min. unter Rühren bei 0° 10 g (0,26 mol) $LiAlH_4$ zugegeben. Nach weiteren 30 min. wurden 10 g (0,087 mol) Prolin (39) langsam, unter Eiskühlung zugegeben, langsam auf 75° erhitzt und bei dieser Temperatur 4 Tage gerührt. Unter Eiskühlung tropfte man langsam während 2 Std. 35 ml Wasser zu und rührte weitere 30 min. Die ausgefallenen Salze wurden über eine Glasfritte abfiltriert, dreimal mit 40-50 ml THF gewaschen, das Filtrat über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das erhaltene Öl wurde bei ca. 30°/2 Torr von restlichem Wasser befreit und

bei 70°/0,5 Torr destilliert.[10] Ausbeute an 40 4,8 g (43 %). Drehwert $[\alpha]_D^{22}$ = + 4,6° (Äthanol).-IR.($CHCl_3$): 3680, 3340, 3140 (OH), 1462 (NH), 1405 (OH), 1050 (C-O).- ^{1}H-NMR.: 3,97 (s, CH_2OH); 3,6-3,4 (m, 5 H, OH, NH, H-C(2) und 2H-C(5); OH und NH tauschen mit D_2O aus); 2,0-1,2 (m, 2H-C(3), 2H-C(4)).

$C_5H_{11}NO$	Ber.:	N 13,85 %
(101,15)	Gef.:	N 13,50 %.

1.2.1.2.2. (S)-(+)-2-(Hydroxymethyl)-N-nitrosopyrrolidin (41) (vgl. [37])

4,2 g (0,041 mol) 40 wurden in 114 ml Eisessig gelöst, unter Rühren mit 3,2 g (0,046 mol) Natriumnitrit in 22 ml Wasser versetzt und über Nacht weitergerührt. Danach wurde auf ein Fünftel des Volumens eingeengt, mit Wasser versetzt und anschließend mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde über $NaHCO_3$ getrocknet und eingeengt. Ausbeute an 41 1,7 g (31 %). 41 konnte bei 90°/10^{-2} Torr destilliert werden, da jedoch teilweise Zersetzung auftrat (GC.-Evidenz), wurde für den folgenden Syntheseschritt rohes 41 eingesetzt. Drehwert $[\alpha]_D^{22}$ = -80,4° (Äthanol).- IR.($CHCl_3$): 3620-3160 (OH), 1460, 1415 (NN=O), 1315, 1090 und 1050 (C-O).- ^{1}H-NMR.($CDCl_3$): 4,7-3,0 (m mit s bei 4,09; 6 H, H-C(2), 2H-C(5) und CH_2OH); 2,4-1,7 (m, 2 H-C(3), 2H-C(4)).

1.2.1.2.3. (S)-(-)-N-Nitroso-2-methoxymethylpyrrolidin (42, vgl. [37])

Zu einer Lösung von 2,8 g (0,022 mol) 41 in 31 ml DMF wurden unter Eiskühlung 9,24 g (0,06 mol) trockenes Bariumoxyd und 15 ml Methyljodid gegeben und über Nacht gerührt. Dann wurde in

10) Die Destillation bei 98°/10 Torr (siehe [36]) führte im Gegensatz zu den Angaben in [36] zum vollständigen Verlust der optischen Aktivität.

Wasser aufgenommen und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Abdampfen des Methylenchlorids, wurde überschüssiges DMF bei $50^o/10^{-2}$ Torr abdestilliert und 42 bei $80\text{-}90^o/10^{-2}$ Torr als gelbes Öl destilliert; Ausbeute 2,4 g (76 %). Drehwert $[\alpha]_D^{22}$ = -102,5° (Äthanol).- IR.($CHCl_3$): intensive Banden bei 2985, 2935, 2895, 2840, 1630 mit Schulter bei 1635, 1455, 1415, 1307, 1120.- ^{1}H-NMR.($CDCl_3$): 4,85-3,2 (m mit s bei 3,42 für OCH_3; Gesamtintegral: 8 H, OCH_2, H-C(2), 2H-C(5)); 2,4-1,65 (m, 2H-C(3), 2H-C(4)).- MS.: 144 (M^+,2), 99 (17), 70 (14), 69 (19), 68 (11), 55 (11), 45 (100), 42 (20), 41 (32), 39 (12).-

$C_6H_{12}N_2O_2$	Ber.:	C 49,98	H 8,39	N 19,43 %
(144,17)	Gef.:	C 50,18	H 8,50	N 19,68 %.

1.2.1.2.4. (S)-(-)-N-Amino-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (33)

2 g (0,05 mol) $LiAlH_4$ wurden in 50 ml trockenem THF vorgelegt und bei 0° langsam 4 g (0,028 mol) 42 in 5 ml THF zugegeben. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde noch 4 Std. bei RT. gerührt, überschüssiges $LiAlH_4$ mit 7 ml Wasser zersetzt und die ausgefallenen Salze abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand bei 70°/2 Torr als farbloses Öl destilliert; Ausbeute an 33 2,2 g (68 %). Drehwert $[\alpha]_D^{22}$ = -30,4° (Benzol).- IR.(Film): 3350 (NH_2), 1612, 1465, 1108.- ^{1}H-NMR.: 3,8-2,7 (m mit s bei 3,36 für OCH_3; Gesamtintegral: 7H, OCH_2, 2H-C(5)); 2,45-1,05 (m, H-C(2), 2H-C(3) und 2H-C(4)).

1.2.2. Synthese optisch aktiver Hydrazone

1.2.2.1. Desoxybenzoin-(2-hydroxymethyl-tetramethylen)-hydrazon (45)

Zu einer Lösung von 2 g (0,08 mol) 33 in 2 ml Methylenchlorid wurden bei RT. 3,16 g (0,085 mol) Desoxybenzoin (43) in 4 ml Methylenchlorid zugetropft. Nach 2stdg. Rüheren wurde mit Methylenchlorid verdünnt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdampfen

des Lösungsmittels wurden unerwünschte Nebenprodukte und Edukt bei 90-100°/10^{-2} Torr abdestilliert. Der Rückstand wurde chromatographisch mit Pentan/Äther 7:3 aufgetrennt und das Hauptprodukt bei 130°/10^{-2} Torr destilliert; Ausbeute an 45 2,43 g (98 %). Drehwert $[\alpha]_D^{22}$ = + 412,2° (Methanol).- IR.: 1692, 1610 (C=N), 1590 und 1501 (Aromat), 1460 und 1452 (δas CH_3).- ^{1}H-NMR.: 7,8-7,6 (m, 2 aromat. H); 7,45-7,0 (m, 8 aromat. H); 4,18 (s, OCH_2); 3,8-3,0 (m mit s bei 3,26 für OCH_3; Gesamtintegral: 6H); 2,75-1,55 (m, 6H).- MS.: 308 (M^+, 3), 263 (23), 137 (21), 111 (19), 105 (100), 91 (56), 77 (31), 70 (12).-

$C_{20}H_{24}N_2O$	Ber.:	C 77,88	H 7,84	N 9,08 %
(308,41)	Gef.:	C 77,60	H 7,93	N 8,86 %.

1.2.2.2. Acetophenon-(2-hydroxymethyl-tetramethylen)-hydrazon (46)

Die Umsetzung von 1,7 g (0,014 mol) Acetophenon (44) mit 1,5 g (0,013 mol) 33 mit anschließender Aufarbeitung wie in 1.2.2.1. angegeben lieferte 2,2 g (73 %) Hydrazon 46. Drehwert $[\alpha]_D^{22}$ = + 713,5 (Methanol).- IR.: 1697, 1616, 1605, 1578 und 1500 (Aromat), 1466 und 1452 (δas CH_3), 1368.- ^{1}H-NMR.: 8,25-7,75 (m, 2 aromat. H); 7,75-7,2 (m, 3 aromat. H); 4,1-1,6 (m mit 2 s bei 3,57 und 2,49 für OCH_3 und CH_3CN; Gesamtintegral: 15 H).- MS.: 232 (M^+,10), 188 (14), 187 (100), 119 (10), 118 (87), 111 (6), 77 (42).

$C_{14}H_{20}N_2O$	Ber.:	C 72,38	H 8,68	N 12,06 %
(232,32)	Gef.:	C 72,13	H 8,85	N 12,02 %.

Nach erfolgreicher Synthese optisch aktiver 2H-Azirine (siehe 1.4.) wurde mit den optisch aktiven Hydrazonen nicht weitergearbeitet.

1.3. Via den Camphanoylester von 2-Hydroxymethyl-3-phenyl-2H-azirin

1.3.1. 2-Hydroxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (13, vgl. [18])

Zu einer rasch gerührten Suspension von Jodazid (dargestellt aus 78 g (1,2 mol) Natriumazid und 30 ml Jodmonochlorid) in 450 ml

Acetonitril wurde bei 0° eine Lösung von 67 g (0,5 mol) Zimtalkohol (49) in 25 ml Acetonitril zugegeben. Nach Zugabe des Alkohols wurde die Reaktionsmischung 6 Std. bei RT. gerührt und dann in 600 ml Wasser gegossen. Danach wurde mit Äther extrahiert und die vereinigten Ätherextrakte zuerst mit 5proz. Natriumthiosulfatlösung und dann mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Einengen wurde das rote Öl in 1,25 l Äther aufgenommen, in kleinen Portionen mit 67,5 g (0,675 mol) Kalium-t-butylat versetzt und 4 Std. bei 0° gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 800 ml Wasser gewaschen , über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft, das gelbe Öl in 1 l Toluol aufgenommen und diese Lösung unter Rückfluß erhitzt. Nach 3 Std. war die Stickstoffentwicklung beendet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde aus dem gelben Öl das Produkt 13 mit Hexan/Äther 9:1 ausgefällt und aus Hexan/Äther dreimal umkristallisiert.
Man erhielt 32 g (47 %) 13. UV.: λ(max) 242 (4,16).- IR.($CHCl_3$): 3408 (OH), 1745 (C=N), 1603, 1586 und 1492 (Aromat), 1456.- ^{1}H-NMR.($CDCl_3$): 8,25-7,95 (m, 2 aromat. H); 7,95-7,5 (m, 3 aromat. H); 4,45-3,65 (m, 3 H, AB-Teil eines ABX-Systems für OCH_2, OH); 2,85-2,6 (m, X-Teil eines ABX-Systems, H-C(2)).- MS.: 146 (M^+ -1, 44), 131 (10), 130 (94), 116 (10), 105 (42), 104 (100), 103 (17), 91 (15), 89 (17), 77 (44), 76 (17), 63 (19), 51 (31), 50 (19).-

C_9H_9NO	Ber.:	C 73,45	H 6,16	N 9,52 %
(147,17)	Gef.:	C 73,64	H 6,15	N 9,80 %.

1.3.2. (+)-2-Camphanoyl-oxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (53)

In Analogie zu [23] gab man zu einer eisgekühlten Lösung von 226,4 mg (1,54 mmol) 13 in 5 ml Pyridin 500 mg (2,31 mmol) (-)-Camphansäurechlorid (52). Nach 15stdg. Stehen bei RT. wurde die Reaktionsmischung in 50 ml Wasser gegossen, das ausgefallene Öl in 30 ml Benzol aufgenommen und die Lösung nacheinander mit Wasser, 2N Salzsäure und 2N $KHCO_3$-Lösung gewaschen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Pentan/Äther 9:1 und dann mit Pentan/

Aceton 4:1 chromatographiert. Man erhielt 311,2 mg (62 %) 53 als Diastereoisomerengemisch; Drehwert $[\alpha]_D^{22}$ = -8,3° (Benzol). Nach dreimaliger Umkristallisation aus Pentan/Äther wurden 118 mg (24 %) (+)-53 in Form farbloser Kristalle vom Smp. 103-105,5° erhalten. Der Drehwert betrug $[\alpha]_D^{22}$ = +123° (Benzol) und blieb auch nach einer weiteren Umkristallisation konstant. UV.: λ (max) 285 (Sch, 3,08), 241 (4,18).- IR.($CHCl_3$): 1786 (br., Lakton), 1745 mit Schulter bei 1736 (Estercarbonyl und C=N), 1640, 1600 und 1489 (Aromat), 1452.- ^{1}H-NMR.($CDCl_3$): 8,05-7,7 (m, 2 aromat. H); 7,7-7,35 (m, 3 aromat. H); 4,65-4,2 (m, AB-Teil eines ABX-Systems, OCH_2); 2,75-0,9 (m mit t-artigem m bei 2,56 und 3 s bei 1,08, 1,02 und 0,84 für 3 CH_3; Gesamtintegral: 14 H).- MS.: 328 (M^++1, 1), 327 (1), 298 (1), 146 (10), 131 (21), 130 (100), 105 (91), 104 (56), 83 (24), 77 (23), 55 (16), 41 (27).

$C_{19}H_{21}NO_4$	Ber.:	C 69,70	H 6,47	N 4,28 %
(327,37)	Gef.:	C 69,42	H 6,38	N 4,00 %.

Die Estergruppe ließ sich weder reduktiv mit $LiAlH_4$ noch durch Behandeln mit KOH-Lösung unter Freisetzung von optisch aktiven 13 abspalten. Auf andere Esterspaltungsversuche wurde nach den erfolgreichen Synthesen in 1.4. verzichtet.

1.4. Via Veresterung von 2-Hydroxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (13) in Gegenwart einer optisch aktiven Hilfsbase

1.4.1. (+)-2-Acetoxymethyl-3-phenyl-2H-azirin ((+)-54)

Zu einer Lösung von 500 mg (3,4 mmol) 13 und 350 mg (0,89 mmol) Brucin in 4 ml Tetrachlokohlenstoff wurden 180 mg (1,76 mmol) Essigsäureanhydrid in 1 ml CCl_4 zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand 10 min. mit 2 N Na_2CO_3-Lösung gerührt, mit 2 N Salzsäure angesäuert und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Na_2CO_3-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Chromatographie mit Pentan/Aceton 3:2 und Destillation bei 100°/10^{-2} Torr erhielt man 240 mg (72 %)

(+)-54. $[\alpha]_D^{22}$, UV., IR., ^{1}H-NMR.: siehe Tab.1. MS.: 147 (M^+-42, 24), 146 (24), 131 (13), 130 (100), 105 (49), 104 (93), 103 (19), 77 (24), 76 (10).

$C_{11}H_{11}NO_2$	Ber.:	C 69,82	H 5,86	N 7,40 %
(189,12)	Gef.:	C 69,60	H 5,80	N 7,52 %.

^{1}H-NMR.-Spektrum ($CDCl_3$) nach Zugabe von 40 Mol % $Eu(TFC)_3$: 6,75-6,55 und 6,55-6,35 (jeweils d-artiges m, AB-Teil eines ABX-Systems, OCH_2, Intentensitätsverhältnis: 62:38); 5,85-5,70 und 5,70-5,55 (jeweils t-artiges m, X-Teil eines ABX-Systems, H-C(2), Intensitätsverhältnis: 40:60); 3,17 und 3,13 (jeweils ein s für CH_3, relative Höhe der beiden Signale: 2:1). Es läßt sich ein Verhältnis der beiden Enantiomeren von ca. 62:38 (5 %) abschätzen.

In einem zweiten Versuch ergaben 500 mg (3,4 mmol) 13 und 500 mg (4,89 mmol) Essigsäureanhydrid in Gegenwart von 350 mg (0,89 mmol) Brucin unter den obigen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen 580 mg (90 %) (+)-54 mit einem Drehwert $[\alpha]_D^{22}$ = + 8,4° (Benzol).

500 mg (3,4 mmol) 13 und 500 mg (4,89 mmol) Essigsäureanhydrid wurden in Gegenwart von 200 mg (2,24 mmol) Triäthylamin wie unter 1.4.1. umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt 600 mg (93 %) an optisch inaktivem 54.

1.4.2. 2-Benzoyloxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (55)

500 mg (3,4 mmol) 13 und 400 mg (1,77 mmol) Benzoesäureanhydrid wurden in Gegenwart von 350 mg (0,89 mmol) Brucin wie unter 1.4.1. beschrieben umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie mit Pentan/Aceton 3:1 wurde 55 aus Pentan/Äther 9:1 umkristallisiert; Ausbeute 285 mg (64 %), farblose Kristalle vom Smp. 78-79°. $[\alpha]_D^{22}$, UV., IR., NMR.: siehe Tab. 1. MS.: 252 (M^++ 1, 0,2), 251 (M^+, 0,2), 146 (25), 130 (40), 105 (100), 104 (27), 77 (30).

$C_{16}H_{13}NO_2$	Ber.:	C 76,48	H 5,22	N 5,57 %
(251,27)	Gef.:	C 76,21	H 5,17	N 5,39 %.

^{1}H-NMR.-Spektrum nach Zugabe von 40 Mol % Eu(TFC)$_3$: 6,75 und 6,55 und 6,55-6,35 (jeweils d-artiges m, OCH_2, Intensitätsverhältnis 1:1); 5,75-5,55 und 5,65-5,45 (jeweils t-artiges m, H-C(2), Intensitätsverhältnis: 1:1). Dies beweist das Vorliegen eines Racemats.

In einem zweiten Versuch wurden 500 mg (3,4 mmol) 13, 770 mg (3,4 mmol) 61 und 350 mg (0,9 mmol) Brucin umgesetzt. Aufarbeitung wie oben beschrieben lieferte 701 mg (82 %) 55, das mit dem aus dem ersten Ansatz gewonnenen 55 identisch war.

1.4.3. (+)-2-Propionyloxymethyl-3-phenyl-2H-azirin ((+)-56)

500 mg (3,4 mmol) 13 , 350 mg (0,89 mmol) Brucin und 230 mg (1,77 mmol) Propionsäureanhydrid wurden wie unter 1.4.1. umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie mit Pentan/Aceton 7:3 erhielt man 279,8 mg (78 %) (+)-56. $[\alpha]_D^{22}$, UV., IR., NMR.: siehe Tab. 1. MS.: 174 (M^+-29, 2), 147 (4), 146 (4), 130 (97), 104 (100), 103 (40), 77 (55), 76 (26).

$C_{12}H_{13}NO_2$	Ber.:	C 70,91	H 6,45	N 6,89 %
(203,23)	Gef.:	C 70,80	H 6,57	N 7,10 %.

1.4.4. (+)-2-Butanoyloxymethyl-3-phenyl-2H-azirin ((+)-57)

Die Reaktion (vgl. 1.4.1.) von 500 mg (3,4 mmol) 13 und 350 mg (0,89 mmol) Brucin und 280 (1,77 mmol) Buttersäureanhydrid lieferte nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie mit Pentan/Aceton 4:1 305,4 mg (79 %) (+)-57. $[\alpha]_D^{22}$, UV., IR., NMR.: siehe Tab. 1. MS.: 218 (M^++1, < 1), 200 (<1), 189 (<1), 188 (<1), 147 (17), 146 (10), 130 (49), 105 (27), 104 (100), 77 (11), 71 (17).

$C_{13}H_{15}NO_2$	Ber.:	C 71,86	H 6,96	N 6,45 %
(217,26)	Gef.:	C 71,75	H 7,21	N 6,60 %.

1.4.5. (+)-2-Isobutanoyloxymethyl-3-phenyl-2H-azirin ((+)-58)

500 mg (3,4 mmol) 13, 350 mg (0,89 mmol) Brucin und 280 mg (1,77 mmol) Isobuttersäureanhydrid (64) wurden wie unter 1.4.1. umgesetzt und aufgearbeitet. Chromatographie mit Pentan/Aceton 4:1 ergab 253,8 mg (66 %) (+)-58. $[\alpha]_D^{22}$, UV., IR., NMR.: siehe Tab. 1. MS.: 147 (M^+-70,2), 146 (2), 131 (11), 130 (11), 105 (13), 104 (71), 103 (15), 77 (33).

$C_{13}H_{15}NO_2$	Ber.:	C 71,86	H 6,96	N 6,45 %
(217,26)	Gef.:	C 71,57	H 7,05	N 6,53 %

1.4.6. (+)-(E)-2-Cinnamoyloxymethyl-3-phenyl-2H-azirin ((+)-59)

500 mg (3,40 mmol) 13, 350 mg (0,89 mmol) Brucin und 470 mg (1,69 mmol) Zimtsäureanhydrid wurden wie unter 1.4.1. umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Chromatographie mit Pentan/Aceton 7:3 und Umkristallisation aus Pentan/Äther erhielt man 194,1 mg (41 %) (+)-59 als farblose Kristalle vom Smp. 79,5-81°. $[\alpha]_D^{22}$, UV., IR.,NMR.: siehe Tab. 1. MS.: 277 (M^+,21), 261 (1), 259 (1), 248 (1), 171 (3), 145 (6), 130 (100), 129 (38), 103 (28), 102 (22), 77 (25).

$C_{18}H_{15}NO_2$	Ber.:	C 77,96	H 5,45	N 5,05 %
(277,31)	Gef.:	C 78,02	H 5,27	N 5,05 %.

2. Photolysen optisch aktiver 3-Phenyl-2H-azirine

Wenn nichts anderes angegeben wird, wurden die Bestrahlungen mit einer Quecksilberhochdrucklampe (TQ 150, Hanau) hinter Pyrexfiltern durchgeführt.

2.1. Von (+)-2-Acetoxymethyl-3-phenyl-2H-azirin ((+)-54) in Abwesenheit von Dipolarophilen

2.1.1. Bestrahlung bei Raumtemperatur

35 mg (0,11 mmol) (+)-54 ($[\alpha]_D^{22}$ = +47° (Benzol)) wurden in 14 ml Benzol (c_{Azirin} = 9,86 x 10^{-3} M) 2,5 Std. bei ca. 10° bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden 16 mg (46 %) des 2H-Azirins 54 zurückisoliert. Drehwert $[\alpha]_D^{22}$ = + 27,7° (Benzol).

2.1.2. Bestrahlung bei -100 bis -110°

152,3 mg (0,81 mmol) (+)-54 ($[\alpha]_D^{22}$ = + 52,1° (Benzol)) wurden in einem Gemisch von 150 ml Pentan und 30 ml Äther bei -100 bis - 110° (vgl. dazu [53]) 1,5 Std bestrahlt. Nach Erwärmen auf RT. wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit Pentan/Äther 3:2 chromatographiert. Es wurden 28,2 mg (18,5 %) 2H-Azirin 54 mit einem $[\alpha]_D^{22}$ = + 31,9° (Benzol) zurückisoliert.

In einem weiteren Experiment wurden 182,3 mg (0,97 mmol) (+)-54 ($[\alpha]_D^{22}$ = + 52,9° (Benzol)) in einer Mischung aus 150 ml Pentan und 50 ml Äther bei -100 bis -114° 3 Std bestrahlt. Nach der oben beschriebenen Aufarbeitung wurden 28,2 mg (15,5 %) des 2H-azirins 54 mit einem Drehwert $[\alpha]_D^{22}$ = + 12,9° (Benzol) zurückisoliert.

2.2. In Gegenwart von Trifluoressigsäuremethylester (66)

2.2.1. Cis- und trans-2-Acetoxymethyl-5-methoxy-4-phenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (67)

170 mg (0,90 mmol) (+)-54 ($[\alpha]_D^{22}$ = 50° (Benzol)) und 2g (15,6 mmol) 66 wurden in 70 ml Benzol (c_{Azirin} = 1,29 x 10^{-2} M) 7 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Reaktionsgemisch mit Pentan/Äther 4:1 chromatographiert. Die Destillation bei 90°/10^{-2} Torr lieferte 83,6 mg (29 %) cis-67 und 121,7 mg (43 %) trans-67 als farblose Öle.

cis-67.: $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol).- UV., IR., ^{1}H-NMR.: siehe Tab. 2. ^{13}C-NMR.($CDCl_3$): 170,2 (CH_3CO); 162,8 (C(4)); 132,2-128,5 (aromat. C); 120,8 (CF_3, qa, $^1J(C,F)$ = 265,5 Hz); 109,3 (qa, $^2J(C,F)$ =

34,5, C(5)); 102,6 (C(2)); 64,2 (O$\underline{C}H_2$); 51,0 (O$\underline{C}H_3$); 20,6 (O$\underline{C}H_3$).-
MS.: 317 (M^+, 1), 257 (18), 245 (8), 244 (9), 217(9), 147 (9), 130 (20), 105 (18), 104 (20), 77 (12), 43 (100).

$C_{14}H_{14}NO_4F_3$	Ber.:	C 53,00	H 4,45	N 4,42 %
(317,26)	Gef.:	C 53,29	H 4,39	N 4,56 %.

trans-67.: $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol).- UV., IR., NMR.: sihe Tab. 2.
^{13}C-NMR.($CDCl_3$): 170,2 ($CH_3\underline{C}O$); 162,8 (C(4)); 132,3-129,1 (aromat. C); 120,8 (qa, $^1J(C,F)$ = 285,3, $\underline{C}F_3$); 109,3 (qa, $^2J(C,F)$ = 33,7, C(5)); 102,6 (C(2)); 64,2 (O$\underline{C}H_2$); 51,0 (O$\underline{C}H_3$); 20,6 ($\underline{C}H_3CO$).-
MS.: 317 (M^+,2), 286 (1), 257 (25), 245 (13), 244 (14), 217 (17), 189 (4), 188 (7), 147 (10), 130 (21), 105 (18), 104 (25), 77 (14), 43 (100).

$C_{14}H_{14}NO_4F_3$	Ber.:	C 53,00	H 4,45	N 4,42 %
(317,26)	Gef.:	C 52,94	H 4,66	N 4,71 %.

In einem weiteren Versuch wurden 173,3 mg (0,92 mmol) (+)-54 und 2 g (15,6 mmol) 66 in einem Gemisch aus 150 ml Hexan und 30 ml Äther bei -60 bis -70° 2,25 Std. bestrahlt. Nach dem Erwärmen der Reaktionslösung auf RT. wurdedas Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit Äther/Pentan 7:3 chromatographiert. Nach dem Trocken erhielt man 35,2 mg (12 %) cis-67 mit einem Drehwert $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol) und 72 mg (21 %) trans-67, welches laut GC. noch 30 % 54 enthielt, und von dem deshalb kein Drehwert gemessen wurde.

233 mg (1,23 mmol) (+)-54 und 2 g (15,6 mmol) 66 wurden in einem Gemisch aus 130 ml Pentan und 50 ml Äther bei -100 bis -120° 3,5 Std. bestrahlt. Danach war laut GC. kein 54 mehr vorhanden. Nach dem Erwärmen auf RT., Abdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie mit Pentan/Äther 4:1 erhielt man 30,3 mg (8 %) cis-67 und 26,0 mg (7 %) trans-67, die beide optisch inaktiv waren ($[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol)).

2.2.2. Cis- und trans-2-Benzoyloxymethyl-5-methoxy-4-phenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (68)

155,9 mg (0,62 mmol) 55 und 1 g (7,8 mmol) 66 wurden in 70 ml Benzol (c_{Azirin} = 0,89 x 10^{-2} M) 7,5 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Pentan/Äther 3:2 chromatographiert. Nach Destillation bei 120°/10^{-2} Torr bzw. 135°/10^{-2} Torr erhielt man 17,6 mg (7,5 %) cis-68 und 33,8 mg (14 %) trans-68 als schwach gelbliche Öle.

cis-68.: $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol).- UV., IR., NMR.: siehe Tab. 2.
MS.: 379 (M^+, 0,2), 257 (13), 105 (100), 77 (15).

$C_{19}H_{16}NO_4F_3$	Ber.:	N 3,69 %
(379,33)	Gef.:	N 3,46 %.

trans-68.: $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol).- UV., IR., NMR.: siehe Tab. 2.
MS.: 379 (M^+, 1), 105 (100), 104 (13), 77 (62).

2.2.3. Cis- und trans-5-Methoxy-4-phenyl-2-propionyloxymethyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (69)

250,1 mg (1,23 mmol) (+)-56 und 1g (7,8 mmol) 66 wurden in 70 ml Benzol (c_{Azirin} = 1,76 x 10^{-2} M) 9 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Pentan/Äther 3:2 chromatographiert. Cis-69 wurde bei 100°/10^{-2} Torr als farbloses Öl destilliert; Ausbeute 79,2 mg (19 %); Trans-69 wurde aus Pentan/Äther umkristallisiert, man erhielt 120,7 mg (30 %) in Form farbloser Kristalle vom Smp. 85,6-86,9°.

cis-69.: $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol).- UV., IR., NMR.: siehe Tab. 2. MS.: 332 (M^++1, 4), 258 (15), 257 (100), 245 (51), 244 (46), 217 (27), 189 (15), 188 (33), 147 (42), 146 (29), 130 (77), 105 (90), 104 (73), 103 (21), 77 (47).

$C_{15}H_{16}NO_4F_3$	Ber.:	C 54,38	H 4,87	N 4,23 %
(331,29)	Gef.:	C 54,34	H 4,96	N 4,13 %.

trans-69.: $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol).- UV., IR., NMR.: siehe Tab. 2.
MS.: 332 (M^++1, 3), 258 (15), 257 (100), 245 (42), 217 (21), 189 (13), 188 (30), 147 (22), 146 (18), 130 (53), 105 (49),

104 (53), 103 (16), 77 (24).

$C_{15}H_{16}NO_4F_3$	Ber.:	C 54,38	H 4,87	N 4,23 %
(331,29)	Gef.:	C 54,62	H 5,14	N 4,25 %.

2.2.4. Cis- und trans-2-Butanoyloxymethyl-5-methoxy-4-phenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (70)

164,9 mg (0,76 mmol) (+)-57 und 1,5 g (11,7 mmol) 66 wurden in 90 ml Benzol (c_{Azirin} = 0,84 x 10^{-2} M) 4,5 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Pentan/Äther 7:3 und Pentan/Äther 4:1 chromatographiert. Die Destillation der farblosen Öle bei 110°/10^{-2} Torr ergab 90 mg (34 %) cis-70 und 126,3 mg (48 %) trans-70.

cis-70.: $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol).-UV., IR., NMR.: siehe Tab. 2. MS.: 346 (M^++1, 1), 257 (100), 245 (50), 244 (37), 217 (22), 189 (13), 188 (24), 147 (20), 146 (12), 130 (37), 105 (20), 104 (20), 103 (11), 77 (17), 71 (46).

$C_{16}H_{18}NO_4F_3$	Ber.:	C 55,65	H 5,25	N 4,06 %
(345,33)	Gef.:	C 55,53	H 5,09	N 4,28 %.

trans-70.: $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol).- UV., IR., NMR.: siehe Tab. 2. MS.: 346 (M^++1, 1), 257 (5), 245 (5), 244 (5), 217 (6), 189 (9), 188 (11), 160 (8), 147 (9), 146 (9), 130 (67), 105 (23), 104 (96), 103 (26), 77 (53), 71 (100).

$C_{16}H_{18}NO_4F_3$	Ber.:	C 55,65	H 5,25	N 4,06 %
(345,33)	Gef.:	C 55,52	H 5,15	N 4,31 %.

2.2.5. Cis- und trans-2-Isobutanoyloxymethyl-5-methoxy-4-phenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (71)

101,8 mg (0,49 mmol) (+)-58 und 1,5 g (11,7 mmol) 66 wurden in 90 ml Benzol (c_{Azirin} = 5,44 x 10^{-2} M) 3,75 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Pentan/Äther 4:1 chromatographiert. Man erhielt 55 mg (32,5 %) cis-71 als farbloses Öl (Destillation bei 100°/10^{-2} Torr) und 80 mg (47 %) trans-71 als farblose Nadeln vom Smp. 63,0-64,0° (Pentan).

cis-71.: $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol).- UV., IR., NMR.: siehe Tab. 2.

MS.: 345 (M^+, 1), 257 (19), 188 (12), 130 (44), 105 (24), 104 (56), 103 (15), 77 (35), 71 (100).

$C_{16}H_{18}NO_4F_3$	Ber.:	C 55,65	H 5,25	N 4,06 %
(345,33)	Gef.:	C 55,23	H 5,09	N 4,10 %.

trans-<u>71</u>.: $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol).- UV., IR., NMR.: siehe Tab. 2.
MS.: 346 (M^++1, 1), 257 (55), 245 (20), 244 (17), 217 (15), 189 (9), 188 (21), 161 (5), 147 (5), 146 (6), 130 (18), 105 (15), 104 (20), 77 (10), 71 (100).

$C_{16}H_{18}NO_4F_3$	Ber.:	C 55,65	H 5,25	N 4,06 %
(345,33)	Gef.:	C 55,42	H 5,37	N 4,36 %.

2.3. In Gegenwart von Fumarodinitril (72)

2.3.1. 5-Acetoxymethyl-3,4-dicyano-2-phenyl-Δ^2-pyrrolin (74)

159,1 mg (0,84 mmol) (+)-<u>54</u> und 100 mg (1,28 mmol) <u>72</u> wurden in 70 ml Benzol (c_{Azirin} = 6,3 x 10^{-3} M) 7 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Äther/Aceton 9:1 chromatographiert und die Hauptzone, die ein Gemisch der Isomeren an C(3) und C(4) war (NMR.-Evidenz), bei 180°/10^{-3} Torr als zähes gelbes Öl destilliert. Ausbeute an <u>74</u>: 120,8 mg (54 %). Die Isomeren wurden nicht aufgetrennt, sondern als Gemisch charakterisiert. $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol).- UV., IR., NMR.: siehe Tab. 3.- MS.: 267 (M^+,21), 207 (21), 206 (100), 205 (45), 195 (21), 194 (76), 182 (14), 181 (17), 168 (10), 140 (14), 130 (28), 115 (10), 105 (17), 104 (24), 103 (12), 86 (62), 77 (28).

$C_{15}H_{13}N_3O_2$	Ber.:	C 67,40	H 4,90	N 15,72 %
(267,28)	Gef.:	C 67,12	H 5,13	N 15,44 %.

In einem weiteren Versuch wurden 252,9 mg (1,34 mmol) (+)-<u>54</u> und 160 mg (2,05 mmol) <u>72</u> in 250 ml Äther (c_{Azirin} = 5,36 x 10^{-3} M) bei -75° 7 Std. bestrahlt. Nach dem Erwärmen der Photolyselösung auf RT. wurde das Lösungsmittel abgedampft und mit Äther/Pentan 4:1 chromatographiert. Nach Trocknung am Hochvakuum erhielt man 345,6 mg (96 %) <u>74</u> als Isomerengemisch, das

identisch mit dem voranstehend beschriebenen Material war (IR., DC.) $[\alpha]_D^{22}$ = 0 ($CHCl_3$).

2.3.2. 5-Butanoyloxymethyl-3,4-dicyano-2-phenyl-Δ^2-pyrrolin (75)

135 mg (0,62 mmol) (+)-57 und 80 mg (1 mmol) 72 wurden in 80 ml Benzol (c_{Azirin} = 7,76 x 10^{-3} M) 5 Std. bestrahlt. Nach Chromatographie mit Benzol/Essigester 4:1 wurde als Hauptprodukt 75 als Stereoisomerengemisch bei 185°/10^{-2} Torr als gelbliches Öl destilliert; Ausbeute: 140 mg (77 %). $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol).- UV., IR., NMR.: siehe Tab. 3. MS.: 295 (M^+, 15), 208 (18), 207 (86), 206 (64), 196 (45), 130 (15), 104 (16), 77 (18), 71 (100), 43 (91).

2.4. In Gegenwart von Azodicarbonsäurediäthylester (76)

2.4.1. 5-Acetoxymethyl-3-phenyl-Δ^3-1,2,4-triazolin-1,2-dicarbonsäurediäthylester (77)

223,4 mg (1,18 mmol) (+)-54 und 250 mg (1,44 mmol) 76 wurden in 80 ml Benzol (c_{Azirin} = 1,48 x 10^{-2} M) 15 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Äther/Pentan 4:1 chromatographiert und 77 bei 160-170° als farbloses, zähes Öl destilliert; Ausbeute: 355 mg (83 %). $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol).- UV., IR., NMR.: siehe Tab. 4. MS.: 363 (M^+, 1), 304 (7), 291 (5), 290 (18), 246 (11), 231 (13), 219 (11), 202 (11), 175 (11), 174 (95), 146 (100), 145 (26), 104 (49), 77 (18).

$C_{17}H_{21}N_3O_6$	Ber.:	C 56,19	H 5,83	N 11,57 %
(363,36)	Gef.:	C 56,36	H 5,89	N 11,85 %.

In einem weiteren Experiment wurden 125,3 mg (0,66 mmol) (+)-54 und 140 mg (0,81 mmol) 76 in einer Mischung aus 200 ml Pentan und 50 ml Äther bei -70 bis -75° 7 Std. bestrahlt. Nach dem Erwärmen der Reaktionslösung auf RT. wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit Äther/Pentan 3:2 chromatogra-

phiert. Die Hauptzone lieferte nach dem Trocknen am Hochvakuum 131,5 mg (55 %) 77, welches identische Eigenschaften wie das voranstehend beschriebene Material aufwies (NMR., IR., DC.).
$_{D}^{22}$ = 0 (Benzol, $CHCl_3$).

2.4.2. 3-Phenyl-5-propionyloxymethyl-Δ^3-1,2,4-triazolin-1,2-dicarbonsäurediäthylester (78)

133,7 mg (0,66 mmol) (+)-56 und 150 mg (0,84 mmol) 76 wurden in 80 ml Benzol (c_{Azirin} = 8,25 x 10^{-3} M) 16 Std. bestrahlt. Chromatographie mit Äther/Pentan 3:2 und Destillation bei 160-170°/10^{-2} Torr ergab 232,3 mg (93 %) 78 als farbloses Öl. $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol).- UV., IR., NMR.: siehe Tab. 4. MS.: 378 (M^+,3), 303 (9), 290 (21), 219 (9), 218 (60), 174 (84), 147 (13), 146 (100), 145 (21), 104 (35), 77 (13).

$C_{18}H_{23}N_3O_6$	Ber.:	C 57,28	H 6,14	N 11,14 %
(377,39)	Gef.:	C 57,17	H 6,39	N 11,26 %.

2.4.3. 5-Butanoyloxymethyl-3-phenyl-Δ^3-1,2,4-triazolin-1,2-dicarbonsäurediäthylester (79)

114,7 mg (0,52 mmol) (+)-57 und 120 mg (0,67 mmol) 76 wurden in 80 ml Benzol (c_{Azirin} = 6,5 x 10^{-3} M) 16 Std. bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde 79 bei 170°/10^{-2} Torr als farbloses Öl destilliert; Ausbeute: 198,5 mg (98 %). $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol).- UV., IR., NMR.: siehe Tab. 4. MS.: 391 (M^+, 2), 290 (16), 218 (57), 202 (11), 174 (69), 147 (11), 146 (100), 145 (19), 130 (10), 104 (40), 77 (17), 71 (29), 43 (53).

$C_{19}H_{25}N_3O_6$	Ber.:	C 58,30	H 6,44	N 10,74 %
(391,41)	Gef.:	C 58,38	H 6,15	N 10,99 %.

2.4.4. 5-Isobutanoyloxymethyl-3-phenyl-Δ^3-1,2,4-triazolin-1,2-dicarbonsäurediäthylester (80)

67,6 mg (0,31 mmol) (+)-58 und 80 mg (0,45 mmol) 76 wurden in

80 ml Benzol (c_{Azirin} = 3,9 x 10^{-3} M) 15 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Äther/Pentan 4:1 chromatographiert. Die Hauptzone wurde eluiert und nicht umgesetztes 76 durch fraktionierte Kugelrohrdestillation bei 100°/10^{-2} Torr vom Produkt 80 abgetrennt, das bei 170°/10^{-2} Torr als farbloses Öl destillierte. Ausbeute: 100 mg (83 %). $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol).- UV., IR., NMR.: siehe Tab. 4. MS.: 391 (M^+, 4), 218 (49), 202 (11), 174 (63), 146 (100), 145 (24), 104 (49), 103 (13), 77 (21), 71 (53).

$C_{19}H_{25}N_3O_6$	Ber.:	C 58,30	H 6,43	N 10,73 %
(391,42)	Gef.:	C 58,11	H 6,44	N 10,54 %.

2.4.5. 5-Cinnamoyloxymethyl-3-phenyl-Δ^3-1,2,4-triazolin-1,2-dicarbonsäurediäthylester (81)

47,2 mg (0,17 mmol) (+)-59 und 50 mg (0,28 mmol) 76 wurden in 45 ml Benzol (c_{Azirin} = 3,78 x 10^{-3} M) 15 Std. bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde 81 bei 190°/10^{-2} Torr als leicht gelbliches Öl destilliert. Ausbeute: 41,7 mg (54 %) an 81. $[\alpha]_D^{22}$ = 0 (Benzol).- UV., IR., NMR.: siehe Tab. 4. MS.: 451 (M^+, 1), 290 (15), 218 (100), 174 (51), 147 (9), 146 (75), 145 (10), 131 (50), 104 (27), 103 (33), 77 (26).

2.5. In Gegenwart von Acetylendicarbonsäuredimethylester (82)

2.5.1. 5-Acetoxymethyl-2-phenyl-pyrrol-3,4-dicarbonsäuredimethylester (84)

125,1 mg (0,66 mmol) (+)-54 und 150 mg (1,06 mmol) 82 wurden in 80 ml Benzol (c_{Azirin} = 0,825 x 10^{-2} M) 8 Std. bestrahlt. Die Photolösung wurde eingeengt, mit Äther/Pentan 4:1 chromatographiert und der feste Rückstand aus Äther umkristallisiert. Ausbeute an 84: 86,4 mg (40 %); farblose Kristalle vom Smp. 142-144,5°. UV., IR., NMR.: siehe Tab. 5. MS.: 331 (M^+, 35), 300 (18), 299 (50), 271 (30), 257 (57), 256 (100), 241 (20),

240 (43), 226 (30), 225 (35), 224 (46), 210 (28), 198 (14), 183 (12), 171 (12), 155 (16), 104 (20), 77 (16).

$C_{17}H_{17}NO_6$	Ber.:	C 61,63	H 5,17	N 4,23 %
(331,33)	Gef.:	C 61,33	H 4,98	N 4,45 %.

Ein weiteres Bestrahlungsexperiment bei -75° lieferte 84 in 46 % Ausbeute.

2.5.2. 5-Butanoyloxymethyl-2-phenyl-pyrrol-3,4-dicarbonsäure dimethylester (85)

129,3 mg (0,59 mmol) (+)-57 und 190 mg (1,33 mmol) 82 wurden in 70 ml Benzol (c_{Azirin} = 8,43 x 10^{-3} M) 8 Std. bestrahlt. Chromatographie mit Äther/Pentan 4:1 und Äther/Pentan 9:1 ergab 60 mg (28 %) 85 als hellgelbes Öl. UV., IR., NMR.: siehe Tab. 5. MS.: 359 (M^+, 61), 328 (12), 272 (53), 257 (54), 256 (87), 241 (12), 240 (17), 136 (20), 135 (15), 134 (14), 111 (22), 110 (17), 83 (23), 79 (30), 77 (56), 75 (17), 60 (100).

C. LITERATURVERZEICHNIS

[1] W.L.F. Armarego & M.J. Gallagher, "Stereochemistry of Heterocyclic Compounds" in "General Heterocyclic Chemistry Series", edited by E.C. Taylor & A. Weissberger, John Wiley & Sons, New York, 1977.

[2] P. Gilgen, H. Heimgartner, H. Schmid & H.-J. Hansen, Heterocycles 6, 143 (1977).

[3] J.M. Walbrick, J.W. Wilson & W.M. Jones, J. Amer. chem. Soc. 90, 2895 (1968).

[4] W. Theilacker in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Band IV/2.

[5] W.L. Magee & H. Schechter, J. Amer. chem. Soc. 99, 633 (1977).

[6] N.J. Leonard & B. Zwanenburg, J. Amer. chem. Soc. 89, 4456 (1967).

[7] F.W. Fowler, A. Hassner & L.A. Levy, J. Amer. chem. Soc. 89, 2077 (1967).

[8] W.J. Pope & S.J. Peachey, J. chem. Soc. 75, 1066 (1899); W.J. Pope & J. Read, J. chem. Soc. 97, 2199 (1910); H.O. Jones, J. chem. Soc. 85, 223 (1904); H.O. Jones & J.R. Hill, J. chem. Soc. 93, 295 (1908); E. Wedekind, Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 1838, 3438 (1905); J. Meisenheimer, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 3966 (1908).

[9] H.J. Bestmann & R. Kunstmann, Chem. Ber. 102, 1816 (1969).

[10] K. Burger, W. Thenn & E. Müller, Angew. Chem. 85, 149 (1973); K. Burger, K. Einhellig, G. Süss & A. Gieren, ibid. 85, 169

(1973) und dort zitierte Literatur.

[11] K. Burger, J. Fehn & E. Müller, Chem. Ber. 106, 1 (1973).

[12] V. Prelog & P. Wieland, Helv. 27, 1127 (1944).

[13] G. Losse & K. Kuntze, Z. Chem. 10, 22 (1970).

[14] C.H. Lochmüller & R.W. Souter, J. Chromat. 113, 283 (1975).

[15] C. O'Brien, Chem. Rev. 64, 81 (1964); P.W. Neber & A. Friedolsheim, Lieb. Ann. Chem. 449, 109 (1926); P.W. Neber & A. Uber, ibid. 467, 52 (1928); P.W. Neber & A. Burgard, ibid. 493, 281 (1932); P.W. Neber & G. Huh, ibid., 515, 283 (1935); P.W. Neber, A. Burgard & W. Thier, ibid. 526, 277 (1936).

[16] D. Enders & H. Eichenauer, Angew. Chem. 76, 579 (1976).

[17] D. Enders & H. Eichenauer, Tetrahedron Letters, 1977, 191.

[18] A. Padwa, J.K. Rasmussen & A. Tremper, Chem. Comm. 1976, 10.

[19] F. Barrow & A. Calkins, J. Chem. Soc. 1939, 638.

[20] M.T. Leffler & R.G. Atkinson, Org. Synth. 23, 52,55.

[21] S. Fujise & A. Nagasaki, Ber. deutsch. chem. Ges. 69, 1893 (1936); J. Read & W.J. Grubb, J. chem. Soc. 1933, 167; J. Clark & J. Read, J. chem. Soc. 1934, 1773.

[22] R.H. Pickard & J. Kenyon, J. Chem. Soc. 105, 830 (1944).

[23] H. Gerlach, Helv. 51, 1587 (1968).

[24] J.-L. Luche, J.-D. Damiano & P. Crabbe, J. chem. Res. (S) 1977, 32.

[25] R. Wegler, Lieb. Ann. Chem. 498,62 (1932); ibid. 506, 77 (1933); Chem. Ber. 68, 1055 (1935).

[26] M . Tiffeneau, Ann. Chim. Phys., 1907, 10, 176. A . Klages, Chem. Ber. 38, 1969 (1905), Cohen, Woodmann & Marshall, J. Chem. Soc. 1950, 107, 898.

[27] C.L. Arcus & J. Kenyon, J. Chem. Soc. 1939, 916.

[28] F.A.A. Elhavez & D.J. Cram, J. Amer. chem. Soc. 74, 5846 (1953).

[29] A. Balog,L. Beu & E. Hamburg, Rev. Chim. 21 (9), 523 (1970).

[30] Y. Tamura, J. Minamikawa & M. Ikeda, Synthesis 1977,1; J. Drueg, P. Schmidt, K. Eichenberger & M. Wilhelm, Swiss Patent 372, 685 (1963); Chem. Abstr. 61, 5517e (1964).

[31] W.W. Hartmann & L.J. Roll, Org. Synth. Coll. Vol. 2,418 (1943); G. Neurath, B. Pirmann & M. Dünger, Chem. Ber. 97, 1631 (1964); G. Neurath & M. Dünger, ibid. 97, 2713 (1965); S. Kiyooka, K. Takeshima, H. Yamamoto & K. Susuki. Bull. chem. Soc. Jap. 49,1897 (1976); R. Gösl & A. Meuwsen, Chem Ber. 92, 2521 (1959); G. Gever & K. Hayes, J. org. Chemistry 14, 813 (1949); S. Marburg, J. org. Chemistry 30, 2834 (1965).

[32] V. Meyer & B. Oelkers, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 1297 (1888).

[33] E.J. Corey & D. Enders, Tetrahedron Lett. 1976, 3,11; E.J. Corey, D. E ders & M.G. Bock, ibid. 1976, 7.

[34] D. Seebach, Helv. 60, 301 (1977).

[35] P.G. Gassman & A. Fentiman, J. org. Chemistry 32, 2388 (1967).

[36] P. Karrer, Helv. 31, 1617 (1948).

[37] T. Polanski & K. Prajer, Tetrahedron, 32, 847 (1976).

[38] C. Kutal, "Chiral Shift Reagents", in R.E. Sievers," Nuclear magnetic resonance shift reagents", Academic Press, London , 1973.

[39] P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber, P. Uebelhart, H. Schmid, P. Schönholzer & W.E. Oberhänsli, Helv. 58, 1739 (1975).

[40] P. Claus, P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner , B. Jackson & H. Schmid, Helv. 57, 2173 (1974).

[41] A. Orahovats, H. Heimgartner & H. Schmid, Helv. 57, 2626 (1974)

[42] P. Gilgen, Dissertation, Universität Zürich 1975.

[43] A. Orahovats, H. Heimgartner, H. Schmid & W. Heinzelmann, Helv. 58, 2662 (1975).

[44] R. Huisgen, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 565, 649 (1963).

[45] P. Gilgen, H. Heimgartner & H. Schmid, Helv. 57, 1382 (1974)

[46] A. Padwa, Angew. Chem. 88, 131 (1976).

[47] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S.I. Wetmore, Jr., Pure appl. Chemistry 33, 269 (1973).

[48] O. Chapman & J.-P. Le Roux, J. Amer. chem. Soc. 100, 282 (1978).

[49] P. Beltrame, J. chem. Soc.(B), 1967, 867.

[50] A.R. Pray, Inorg. Synth. 5, 154 (1957); K. Nützel, "Methoden zur Herstellung und UMwandlung von Organocadmium-verbindungen", in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Georg T ieme Verlag, Stuttgart, Band 13/2a.

[51] F. Elhafez & D. J. Cram, J. Chem Soc. 1952, 5851.

[52] H.-J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609, 651, 850 (1965); H.J. Bestmann & H. Schulz, Lieb. Ann. Chem. 674, 11 (1964); G. Wittig, H. Eggers & P. Duffner, ibid., 619, 10 (1956); H.J. Bestmann & B. Arnason, Chem Ber. 95, 1513, 2921 (1962); H.J. Bestmann & K.H. Schnabel, Lieb. Ann. Chem. 698, 106 (1966).

[53] W. Sieber, H. Heimgartner, H.-J. Hansen und H. Schmid, Helv. 55, 3005 (1972).

V I E R T E R   T E I L

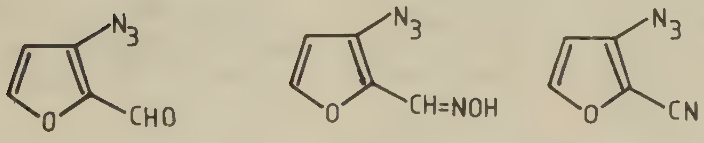
Synthese und Photochemie von Furylaziridinen und Furyltriazolen

A. THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung

Im Rahmen der photochemischen Untersuchungen heterocyclischer Verbindungen [1] interessierte das Reaktionsverhalten des vor kurzem erstmals beschriebenen 3-Azidofurfurals (1), 3-Azido-furfuraloxims (2) und 2-Cyano-3-azido-furans (3, Schema 1, [3]).

Schema 1



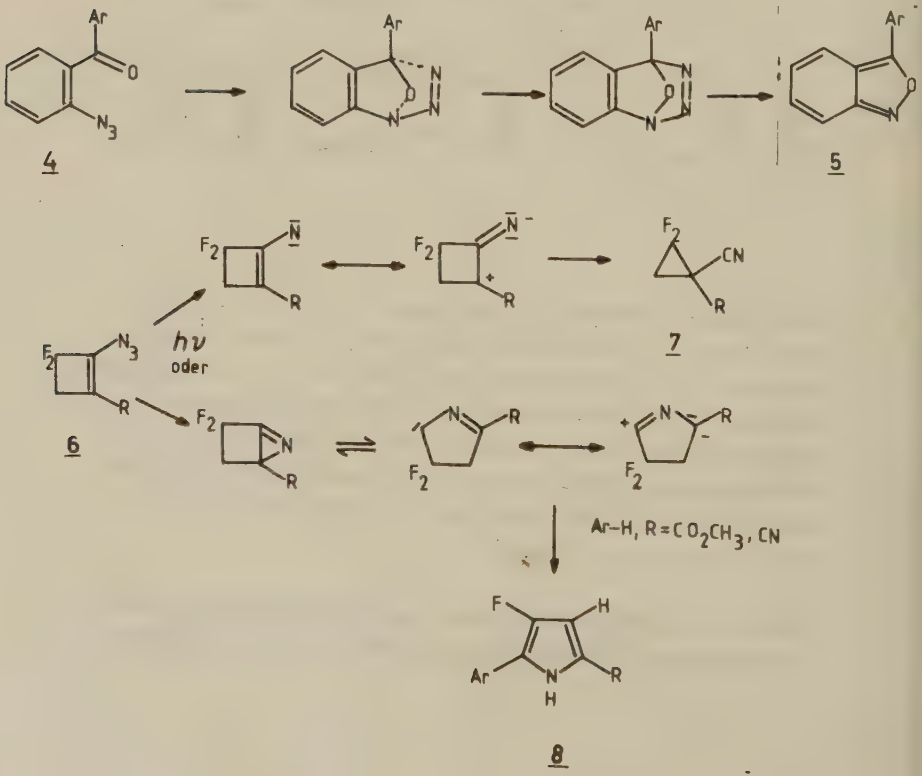
1   2   3

Photochemisch sollten - in Analogie zu anderen Aziden [4] - aus 1, 2 und 3 Nitrene gebildet werden, die unter anderem Insertion in die benachbarte CH=O, CH=N oder C N-Bindung zeigen könnten, wobei polycyclische Heterocyclen gebildet würden. Intramolekulare Additionsreaktionen, welche häufig die regio- und stereospezifische Synthese polycyclischer Verbindungen ermöglichen, sind von aktuellem Interesse (vgl. [2][5-7] und dort zitierte Literatur).

Eine Reihe ungesättigter sechs- und siebengliedriger Azide sind thermisch [8] und photochemisch [9] in die ringverengten

Nitrile überführbar. In guten Ausbeuten verläuft auch die thermisch oder photochemisch induzierte Ringverengung von 2-Azido-3,3-difluorcyclobutenen zu 2,2-Difluorcyclopropancarbonitrilen [10]. Von ortho-Azido-benzophenonen ist bekannt, daß sie thermisch, unter Stickstoffabspaltung, zu 3-Aryl-anthranilen reagieren [11,12] (vgl. Schema 2). In Analogie zu substituierten Benzolderivaten [13] läßt sich 3-Azido-2-nitrothiophen thermisch zum Thieno[3,2-c]furazan-N-oxid cyclisieren [14]. Thermisch induzierte intramolekulare Cycloadditionen der Azidgruppe an C,N-Doppelbindungen [15] und C,N-Dreifachbindungen [16] sind ebenso wie die Insertion photochemisch erzeugter Nitrene in C,O-, C,N-Doppelbindungen [17,18] und C,N-Dreifachbindungen [19] wohlbekannte Reaktionen.

Schema 2



2. Photochemische und thermische Reaktionen der 3-Azidofurane

Beim Versuch 3-Azidofurfural (1) photochemisch in das Furoisoxazol 9 (Schema 3) umzuwandeln konnten keine Produkte erhalten werden. Das Azid wurde dabei in Konzentrationen von 10^{-2} bis 10^{-3} M in Benzol, Dimethoxyäthan oder Methanol als Lösungsmittel hinter Quarz bzw. Pyrex oder unter Verwendung eines Nickelsulfat/Kobaltsulfatfilters [20] mit Quecksilberniederdruck (15 W) und 125 W, 150 W und 700 W Quecksilberhochdrucklampen bestrahlt. Auch die Photolyse von 3-Azido-furfural-

Schema 3

1 9

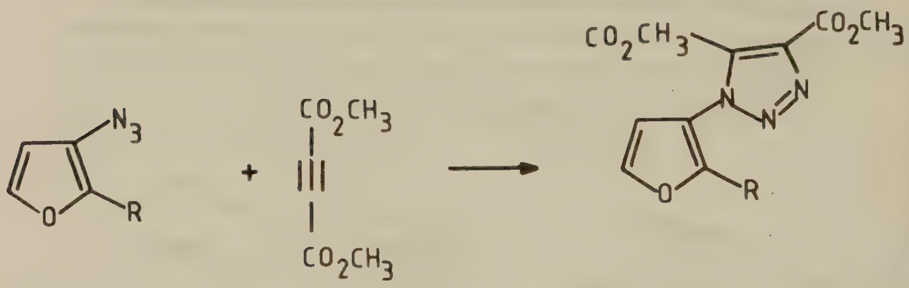
oxim (2) und 3-Azido-2-cyanofuran (3) führte unter den verschiedenen, oben angegebenen Bedingungen nur zur Bildung von Polymeren. Ebenso führten die Versuche, allenfalls aus 1 und 2 photochemisch in Acetonitril oder Methanol erzeugte Nitrene, durch einen 2-5-fach molaren Überschuß an Acetylendicarbonsäuredimethylester bzw. Acrylonitril abzufangen, zu keinem Erfolg.

Erhitzen von 3-Azidofurfural (1) und 3-Azidofurfuraloxim (2) in verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol unter Rückfluß, Toluol 180° und 200° sowie Methanol 100° und 150° im Bombenrohr ($c_{Azid} = 10^{-1} - 10^{-4}$ M) führte nur zu polymerem Material.[1)]

1) Von S. Gronowitz et al. [21] wurde nach Abschluß unsererer Arbeiten die in 3 % Ausbeute zum Furo[3,2-c]isoxazol 9 führende Thermolyse von 1 in Xylol bei 120-125° beschrieben.

Die 3-Azidofurane 1-3 reagieren dagegen thermisch glatt mit aktivierten C,C-Dreifachbindungen zu Triazolen und mit aktivierten C,C-Doppelbindungen zu Aziridinen, die wahrscheinlich via Triazoline 2) gebildet werden, die bei den Reaktionsbedingungen Stickstoff eliminieren, gebildet werden (Schemata 4 und 5, vgl. [22]). So wurden nach mehrstündigem Erhitzen von jeweils

Schema 4



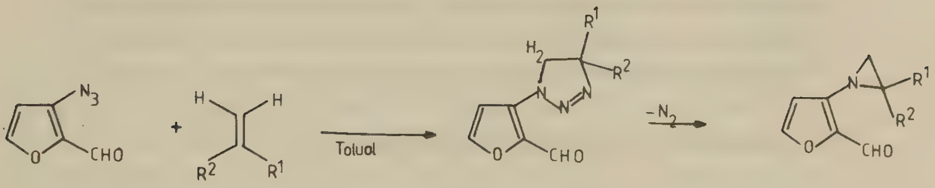
2: R = CH=NOH
3: R = CN

10a: R = CH=NOH (52 %)
10b: R = CN (35 %)

ca. 10^{-2} M Lösungen von 2 und 3 in Benzol bzw. Toluol unter Rückfluß in Gegenwart von Acetylendicarbonsäuredimethylester die Triazole 10a und 10b in 52 bzw. 35 % Ausbeute erhalten (Schema 4). Die Konstitution dieser Produkte folgt aus den Elementaranalysen und den spektralen Daten (vgl. exper. Teil).

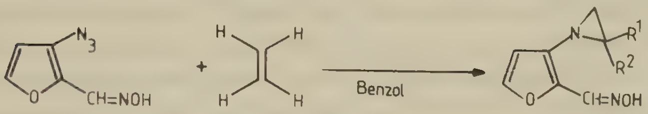
2) So beschrieben Huisgen et al. [22] z.B. die Reaktion von Phenylazid mit Acrylsäuremethylester, die bei Raumtemperatur während 5 Tagen zu dem Δ^2-1,2,3-Triazolin führt, welches bei 85° zu dem entsprechenden Aziridin thermolysiert wurde.

Schema 5



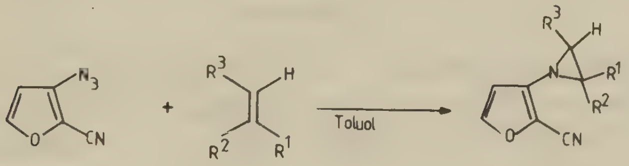
11a: $R^1 = CO_2CH_3$, $R^2 = H$
11b: $R^1 = CO_2CH_3$, $R^2 = CH_3$

12a: $R^1 = CO_2CH_3$, $R^2 = H$
12b: $R^1 = CO_2CH_3$, $R^2 = CH_3$



11a: $R^1 = CO_2CH_3$, $R^2 = H$
11b: $R^1 = CO_2CH_3$, $R^2 = CH_3$
11c: $R^1 = CN$, $R^2 = H$

13a: $R^1 = CO_2CH_3$, $R^2 = H$
13b: $R^1 = CO_2CH_3$, $R^2 = CH_3$
13c: $R^1 = CN$, $R^2 = H$



11a: $R^1 = CO_2CH_3$, $R^2 = R^3 = H$
11b: $R^1 = CO_2CH_3$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = H$
11c: $R^1 = CO_2CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$
11d: $R^1 = CN$, $R^2 = R^3 = H$

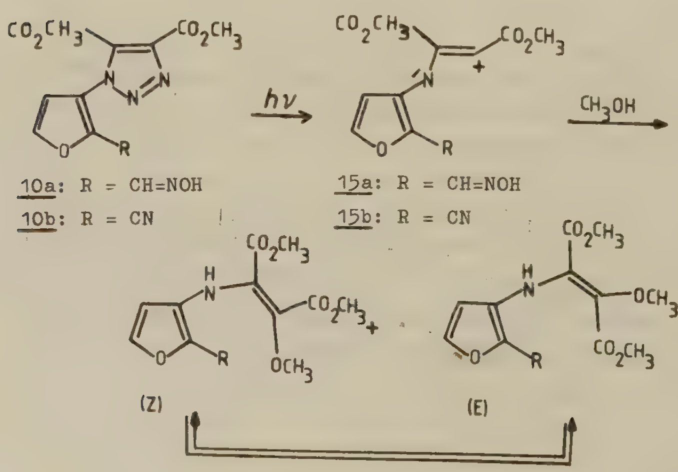
14a: $R^1 = CO_2CH_3$, $R^2 = R^3 = H$
14b: $R^1 = CO_2CH_3$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = H$
14c: $R^1 = CO_2CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$
14d: $R^1 = CN$, $R^2 = R^3 = H$

In analoger Weise wurden 2-4 x 10^{-2} M Lösungen der 3-Azidofurane 1-3 in Toluol bzw. Benzol in Gegenwart der Olefine 11a-d erhitzt. Dabei wurden die Aziridine 12-14 in Ausbeuten von 9-91 % gebildet. Ihre Stuktur wurde wieder durch Elementaranalysen und die spektralen Daten festgelegt (s. exper. Teil).

3. Photolysen der Triazole und Aziridine

Bestrahlung einer 5,5 x 10^{-3} M methanolischen Lösung des Triazols 10b mit einer Quecksilberhochdrucklampe hinter Quarz ergab in 28 % Ausbeute 2-Cyano-3-(1',2'-bismethoxycarbonyl-2'-methoxy-vinylamino)-furan (16b, Schema 6). Die Bestrahlung einer 4,88 x 10^{-3} M Lösung von 10a in Methanol lieferte in Analogie zum voranstehenden Versuch 3-(1',2'-Bismethoxycarbonyl-2'-methoxy-vinylamino)-furfuraloxim (16a, Schema 6) in 22 % Ausbeute. Die Bildung der Produkte 16a und 16b ist verständlich, wenn angenommen wird, daß aus 10a,b photolytisch Stickstoff abgespalten und die dipolare (oder biradikalische) Zwischenstufe 15 durch Methanol abgefangen wird (vgl. [23]).

Schema 6

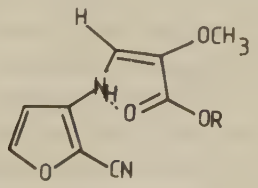


10a: R = CH=NOH
10b: R = CN

15a: R = CH=NOH
15b: R = CN

16a: R = CH=NOH
16b: R = CN

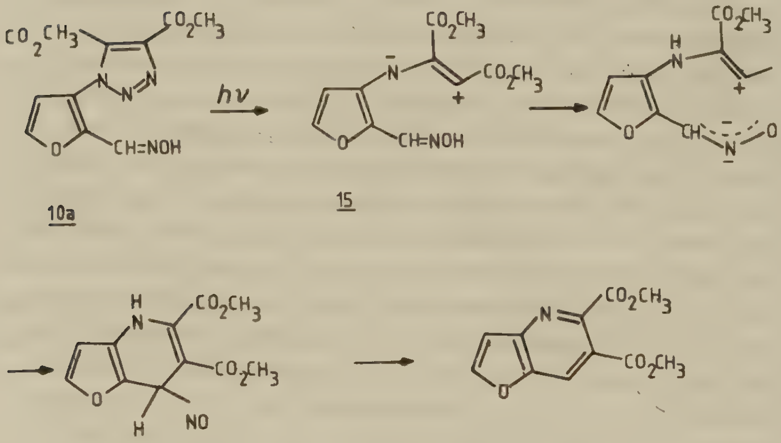
Im UV.-Spektrum (Äthanol) absorbiert 16b bei 319 nm (4,17) und 241 nm (4,14). Im IR.-Spektrum erscheint bei 2220 cm^{-1} die Nitrilbande, bei 1748 cm^{-1} die Estercarbonylbande, bei 1684 cm^{-1} die C=C-Bande des Enoläthers und weitere intensive Banden bei 1640 und 1600 cm^{-1}. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum erscheinen das NH-Proton bei 9,28 ppm als breites s, die beiden Protonen des Furanrings an C(5) und C(4) bei 7,38 bzw. 6,24 ppm als d mit einer Kopplungskonstanten J(4,5) $\approx$ 2 Hz und die beiden Methoxycarbonylgruppen und die Methoxygruppe bei 3,89 und 3,66 ppm als zwei s im Verhältnis von 2:1. Das Massenspektrum und die Elementaranalysen stehen mit Struktur 16b in Einklang. Aufgrund des ^{1}H-NMR.-Spektrums handelt es sich bei 16b um eine einheitliche Verbindung. Die Konfiguration der C,C-Doppelbindung konnte jedoch nicht bestimmt werden. Beim Stehenlassen einer Lösung von 16b in Chloroform tritt offensichtlich (Z,E)-Isomerisierung ein. Nach 24 Std. wird ein stationäres Gleichgewicht des (Z)- und (E)-Isomeren im Verhältnis von ca. 1:1 erreicht. Für dieses (E)/(Z)-Gemisch treten NH-Absorptionen bei 9,67 und 9,28 ppm auf, die Furanringprotonen an C(5) und C(4) erscheinen als t-artige Signale bei 7,28 und 6,22 ppm. Auch die Signale der Methoxycarbonyl- und der Methoxygruppen sind im Isomerengemisch verdoppelt: s bei 3,90 (br.), 3,88, 3,78 und 3,56 ppm. Dem in Chloroformlösung gebildeten zweiten Isomeren kann aufgrund der Verschiebung des NH-Protons nach tieferem Feld vermutlich die (E)-Konfiguration, welche die Ausbildung einer H-Brücke erlaubt, zugeordnet werden.



(E)-16b

Bei der Bestrahlung einer 3,72 x 10^{-3} M Lösung von 10a in Acetonitril wurde als einziges isolierbares Produkt 5,6-Bismethoxycarbonyl-furo[3,2 b] pyridin (18) in 15 % Ausbeute gebildet. 18 weist im UV.-Spektrum Maxima bei 289 nm (3,95), 265 nm (3,86)

Schema 7



10a, 15, 17, 18

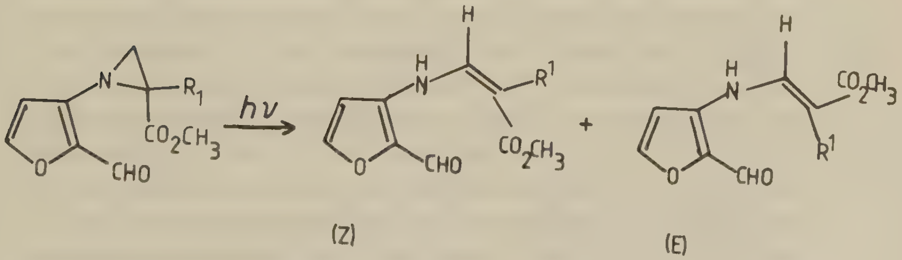
und 223 nm (s; 4,11) auf. Im IR.-Spektrum erscheint bei 1730 cm^{-1} die Estercarbonylbande und bei 1540 cm^{-1} eine weitere intensive Bande. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum treten bei 8,26 ppm H-C(7) als s mit Feinstruktur, bei 8,02 ppm H-C(2) als d, bei 7,08 H-C(3) als schmales m und bei 4,01 und 3,94 die beiden Methoxycarbonylgruppen als s auf. Das Massenspektrum weist neben dem Molekularionenpik (M^+) intensive Fragmentionenpike für M^+-OCH_3 (m/e 204), M^+-CO_2CH_3 ($C_9H_6NO_3$, m/e 176) und $C_7H_5NO^+$ (m/e 119,

entsprechend der Abspaltung beider Methoxycarbonylgruppen, unter der Rückgabe je eines Protons) auf.

Bei der Bestrahlung des Triazols 10a in Acetonitril scheint die durch Stickstoffabspaltung gebildete dipolare Zwischenstufe 15, in Abwesenheit eines externen Abfängers (Methanol), zum Zwischenprodukt 17 zu cyclisieren. Dieses reagiert unter Austritt der Nitrosogruppe zum Pyridinsystem weiter (vgl. Schema 7). Treibende Kraft dieses Ringschlusses ist sicher die Aromatisierung. Beispiele für eine solche intramolekulare Reaktion sind in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Die Verallgemeinerungsfähigkeit dieser Reaktion soll weiter untersucht werden.

Die Bestrahlungen von ca. 6 x 10^{-3} M Lösungen von 3-(2'-Methoxycarbonylaziridin-1'-yl)-furfural (12a) und 3-(2'-Methoxycarbonyl-2'-methyl-aziridin-1'-yl)-furfural (12b) in Methanol mit Quecksilberhochdrucklampen hinter Quarz führte in 38 bzw. 41 % Ausbeute zu Isomerengemischen von (E)- und (Z)-3-(2'-Methoxycarbonyl-vinylamino)-furfural (19a) bzw. 3-(2'-Methoxycarbonyl-2'-methyl-vinylamino)-furfural (12b, Schema 8). Im Falle von 12a

Schema 8



12a: R^1 = H
12b: R^1 = CH_3

19a: R^1 = H
19b: R^1 = CH_3

wurde gezeigt, daß das (E),(Z)-Isomerengemisch 19a auch bei Photolysen in Acetonitril oder Benzol das einzige Produkt ist (vgl. exper. Teil). Im folgenden werden die (E),(Z)-Gemische charakterisiert. Im UV.-Spektrum weisen 19a und 19b Absorptionsmaxima bei 342 (4,38) bzw. 355 nm (4,16), 275 (s, 3,57) bzw. 295 nm (s, 3,66) und 261 (4,42) bzw. 263 nm (4,34) auf. Die IR.-Spektren zeigen bei 3340 und 3150 bzw. 3337 und 3146 cm^{-1} die NH-Banden, im Bereich von 2870-2740 die CH-Schwingung der Formylgruppe, bei 1688 mit Schulter bei 1708 bzw. 1703 und 1700 cm^{-1} die Estercarbonylbande, bei 1650 (sehr breit) bzw. 1658, 1648 und 1640 cm^{-1} Banden für die Carbonylgruppe des Aldehyds. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum zeigen 19a und 19b die folgenden Absorptionen: bei 9,80 und 9,70 bzw. 9,75 und 9,70 ppm je zwei s für das Aldehydproton der (Z)- bzw. (E)-Isomeren, bei 9,05-8,40 bzw. 8,85-8,35 ppm eine breite Absorption für das NH-Proton, bei 7,66 ppm ein t mit den Kopplungskonstanten J(1',2') ≈ J(1',NH) ≈ 12,5 Hz bzw. bei 7,61 ppm ein d mit Feinstruktur mit J(1',2') ≈ 12 Hz für H-C(1') im (E)-Isomeren von 19a, bei 7,46 ppm ein breites s bzw. bei 7,43 ein t-artiges m mit J(5,4) = 2 Hz, für H-C(5) des (E)- und (Z)-Isomeren, bei 7,01 ppm ein d x d, mit den Kopplungskonstanten J(1',2') ≈ 9 Hz und J (1',NH) ≈ 10 Hz bzw. bei 6,88 ein d mit Feinstruktur mit J(1',NH) ≈ 12 Hz für H-C(1') im (Z)-Isomeren von 19a, bei 6,6 und 5,5 zwei s mit Feinstruktur bzw. bei 6,57 und 6,49 ppm zwei d mit J(4,5) ≈ 2 Hz für H-C(4) des (E)- und (Z)-Isomeren, bei 5,01 ein d mit J(2',1') ≈ 12,5 Hz für H-C(2') im (E)-Isomeren, bei 5,01 ein d mit J(2',1') ≈ 9 Hz für H-C(2') im (Z)-Isomeren bzw. bei 1,91 ppm ein schmales m für CH_3-C(2') im (E)- und (Z)-Isomeren und bei 3,75 und 3,71 bzw. 3,83 und 3,75 ppm jeweils zwei s für die Methoxycarbonylgruppen im (E)- und (Z)-Isomeren. Aus den Signalen der Methoxycarbonylgruppen läßt sich ein (E)/(Z)-Verhältnis von ungefähr 1:1 bzw. 55:45 abschätzen. Die Zuordnung der (E)- und (Z)-Konfiguration beruht auf dem Vergleich der chemischen Verschiebungen der Protonen an C(1') und C(2') bzw. an C(1') mit berechneten Werten (vgl.[24]). Im Massenspektrum zeigen 19a

und 19b neben den Molekularionenpiken (M^+) intensive Fragmentionenpike für M^+-OCH_3 (m/e 164 bzw. 178), M^+-CO_2CH_3 (m/e 136 bzw. 150) und M^+-CO_2CH_3-CHO (m/e 107 bzw. 121).

Durch präp. DC. (fünfmaliges Laufenlassen mit Hexan/Aceton 9:1) ließ sich reines (E)-19a erhalten. Das (E)-Isomere zeigt im IR.-Spektrum bei 967 cm^{-1} die Bande für die "out-of-plane"-Schwingung der trans-ständigen Wasserstoffatome der CH=CH-Gruppierung, im ^{1}H-NMR.-Spektrum bei 9,68 ppm das Aldehydproton als s, bei 9,0-8,5 ppm ein breites d (J(NH,1') $\approx$ 13 Hz) für NH, bei 7,63 ein t (J(1',2') $\approx$ J(1',NH) $\approx$ 12,5 Hz) für H-C(1'), bei 7,46 ppm erscheinen H-C(5) und H-C(4) als d-artige Signale, bei 5,41 H-C(2') als d mit J(2',1') $\approx$ 13 Hz und bei 3,73 ein s für die CO_2CH_3-Gruppe.

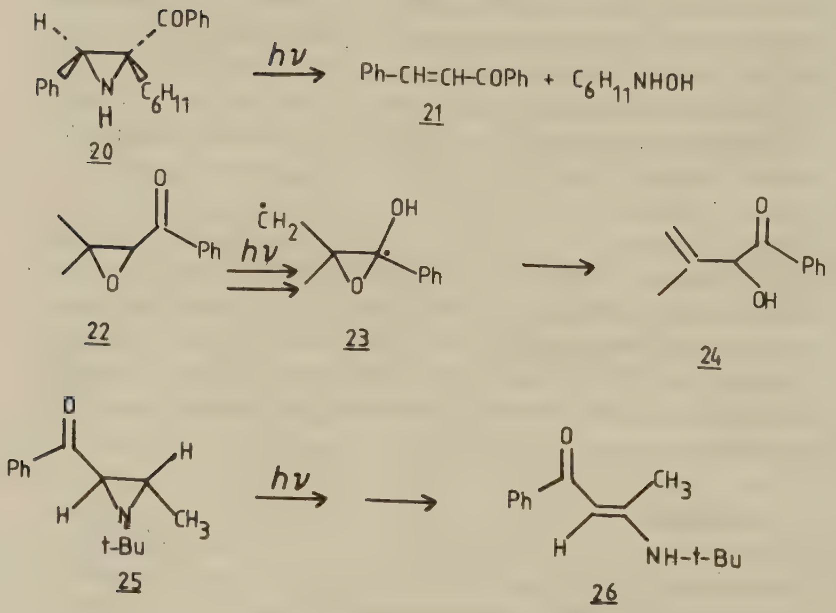
Die Bestrahlung einer 3,5 x 10^{-3} M methanolischen Lösung von 3-(2'-Cyanoaziridin-1'-yl)-furfuraloxim (13c) unter üblichen Bedingungen führte nur zur syn, anti-Isomerisierung der CH=NOH-Gruppierung. Die Öffnung des Aziridinringes, wie im Falle der methoxycarbonylsubstituierten Aziridine 12a und 12b konnte nicht beobachtet werden.

4. Diskussion

Die photochemische bzw. thermische Ringöffnung von Aziridinen führt unter dis- bzw. konrotatorischer Öffnung der C,C-Bindung zu den entsprechenden Azomethinyliden, wie von Huisgen et al. [25] bei 1-Aryl-2,3-bismethoxycarbonylaziridinen gezeigt wurde. Die Photochemie von Aziridinylketonen wurde von Padwa et al. [26-29] untersucht. Dabei wurden als wesentliche Reaktionen 1. die Photodeaminierung [26,27] und 2. eine photochemisch induzierte 1,5-H-Verschiebung [28] beschrieben (vgl. Schema 9). Die Bildung von 26 wird erklärt durch Übertragung eines Elektrons vom Stickstoff in den angeregten n,π^*-Zustand, gefolgt von einem 1,4-H-Shift, in Analogie zu der von H.E. Zimmerman

et al. [30] beschriebenen Öffnung eines α-Epoxyketons (Schema 9, b). Es ist nun wahrscheinlich, daß die Ringöffnung der 2-Meth-

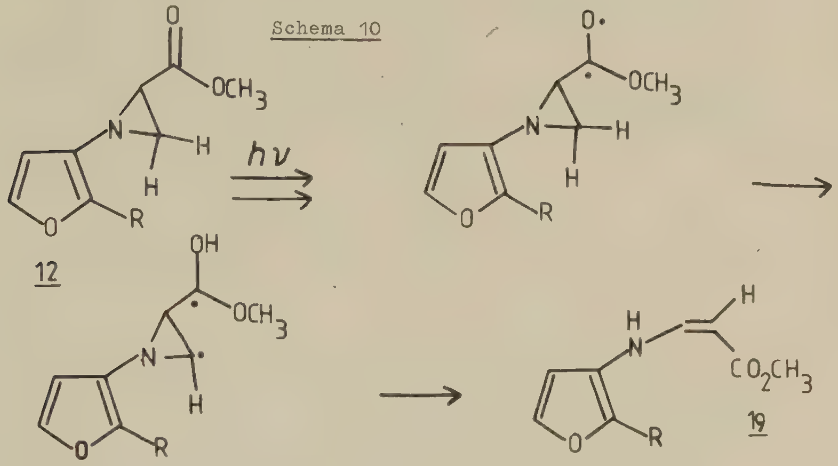
Schema 9



oxycarbonylaziridine 12a und 12b nach dem gleichen Mechanismus verläuft, wie beim 1-t-Butyl-2-phenyl-3-benzoylaziridin, welches ebenfalls keine α-H-Atome besitzt (vgl. [28]). Danach erfolgt zuerst ein photochemisch induzierter 1,4-H-Shift, dem dann eine Ringöffnung folgt (Schema 10). Der alternative Reak-

tionsweg, nämlich die Öffnung der C,N-Bindung des Aziridinrings,

Schema 10



gefolgt von einem 1,2-H-Shift, konnte von Padwa et al. [28] für das Benzoylaziridin, aufgrund von Bestrahlungsexperimenten mit dem in 2-Stellung deuterierten t-Butyl-2-phenyl-3-benzoyl-aziridin ausgeschlossen werden. Für 12a und 12b kann aufgrund der voranstehend beschriebenen Experimente dieser Weg nicht ausgeschlossen werden.

Eine Aziridinringöffnungsreaktion über den angeregten n,π^*-Zustand der Carbonylgruppe der Esterfunktion ist bisher noch nicht beschrieben worden. Im Falle des 1-Aryl-bismethoxycarbonylaziridins (vgl. [25]) wird offensichtlich dieser Weg nicht durchlaufen; statt dessen tritt Spaltung der C,C-Bindung ein. Für eine wesentliche Beteiligung der Methoxycarbonylgruppe könnte auch das Ausbleiben der analogen Ringöffnungsreaktion im Falle von 3-(2'-Cyano-aziridin-1'-yl)-furfuraloxim (13c) sprechen, bei welchem der Dreiring intakt bleibt und nur syn, anti-Isomerisierung der CH=NOH-Gruppierung erfolgt. Thermische Spaltungen der C,N-Bindung in Aziridinen sind von Heine et al. [31] beschrieben worden und führen im Falle von 1-(2,4,6-Tri-

nitrophenyl)-2,3-diphenylaziridin bzw. 1-(2,4-Dinitro-phenyl)-2-phenyl-3-benzoylaziridinen zu den cyclisierten Produkten 1-Hydroxy-2,4,6-trinitrobenzimidazol bzw. 1-Hydroxy-2-phenyl-6-nitrobenzimidazol. Wie die Versuche zeigen, läßt sich durch geeignete Substituenten, die für Aziridine seltene Öffnung der N,C-Bindung erzielen.

B. EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Bemerkungen.: siehe Teil I.

1. Additionsreaktionen an 3-Azidofurane

1.1. Mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

1.1.1. 1-(Furfuraloxim-3'-yl)-4,5-bismethoxycarbonyl-1,2,3-triazol (10a)

85,9 mg (0,57 mmol) 3-Azido-furfuraloxim (2) und 232 mg (1,59 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester wurden in 40 ml Benzol 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Pentan/Aceton 3:2 chromatographiert und 10a aus Methylenchlorid/Äther 1:1 umkristallisiert; man erhielt 87,5 mg (52 %) 10a als schwach gelbliche Kristalle vom Smp. 145-145,5°.- UV.: λ(max) 265 (4,09).- IR.(KBr): 3250 (OH), 1740 und 1730 ($COOCH_3$), 1602 (C=N), 1560 (Furanskelett), 1450 und 1438.- ^{1}H-NMR.(Aceton-d_6): 10,95 (br. s, OH); 8,06 (s, CH=N); 7,84 (d, J(5',4')≈2, H-C(5')); 6,95 (d, J(4',5')≈2, H-C(4')); 3,95 und 3,90 (2 s, $2CO_2CH_3$).-MS.: 294 (M^+,3), 276 (4), 263 (6), 249 (6), 235 (43), 206 (32), 203 (49), 131 (34), 119 (69), 64 (32), 59 (100).

$C_{11}H_{10}N_4O_6$	Ber.	C 44,90	H 3,43	N 19,04 %
(294,22)	Gef.	C 45,16	H 3,41	N 18,74 %

1.1.2. 1-(2'-Cyanofuran-3'-yl)-4,5-bismethoxycarbonyl-1,2,3-triazol (10b)

97,3 mg (0,73 mmol) 3-Azido-2-cyanofuran (3) und 150 mg (1,06 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester wurden in 40 ml Toluol 4 Std. unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie unter 1.1.1. beschrieben ergab 95 mg (35 %) 10b als gelbe Kristalle vom

Smp. 113-113,5°.- UV.: λ(max) 227 (4,12).-IR.(KBr): 2239 (CN), 1727 (C=O), 1615 (C=C), 1540 (Furanskelett), 1451.- ^{1}H-NMR.(Aceton-d_6): 8,19 (d, J(5',4')≈2 Hz, H-C(5')); 7,23 (d, J(4',5') ≈2 Hz, H-C(4')); 4,02 und 3,99 (2 s, 2 $CO_2\underline{CH_3}$).- MS.: 276 (M^+, 58), 248 (4), 245 (8), 217 (68), 216 (100), 173 (38), 159 (53), 158 (73), 145 (46), 133 (38), 119 (23), 104 (23), 92 (18), 78 (38), 64 (50), 59 (69), 54 (27).

$C_{11}H_8N_4O_5$	Ber.	C 47,83	H 2,91	N 20,29 %
(276,20)	Gef.	C 47,96	H 2,91	N 20,51 %

1.2. Mit Acrylsäuremethylester

1.2.1. 3-(2'-Methoxycarbonyl-aziridin-1'-yl)-furfural (12a)

137 mg (1 mmol) 3-Azido-furfural (1) und 180 mg (2,1 mmol) Acrylsäuremethylester wurden in 40 ml Toluol 4 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde chromatographiert und 12a (R_f-Wert = 0,26) bei 100°/10^{-2} Torr destilliert; Ausbeute: 80 mg (41 %).- UV.: λ(max) 341 (S; 3,05), 291 (4,09), 262 (3,93).- IR.(CCl_4): 2830, 2795 und 2730 (CHO), 1760 und 1748 ($COOCH_3$), 1685 (CH=O), 1578 (Furanskelett), 1495, 1450 und 1441.- ^{1}H-NMR.(CCl_4): 9,64 (s, C$\underline{H}$O); 7,33 (d, J(5,4) ≈2 Hz, H-C(5)); 6,28 (d, J(4,5)≈2 Hz, H-C(4)); 3,70 (s, $CO_2\underline{CH_3}$); 2,84 (d x d, J(2',3' cis) = 6,0, J(2',3' trans = 3,6, H-C(2')); 2,60 (dxd, J (2',3' trans)= 3,6, $J_{gem.}$ = 1,5, H-C(3')); 2,34 (d x d, J(3',2' cis) = 6,0, J_{gem} = 1,5, H-C(3')).- MS.: 195 (M^+, 88), 180 (8), 164 (12), 152 (16), 136 (100), 122 (52), 110 (24), 95 (8), 94 (12), 80 (32), 66 (12), 59 (14), 55 (28), 53 (24), 52 (22), 39 (20).

$C_9H_9NO_4$	Ber.	C 55,38	H 4,65	N 7,18 %
(195,17)	Gef.	C 55,09	H 4,81	N 7,38 %

1.2.2. 3-(2'-Methoxycarbonyl-2'-methyl-aziridin-1'-yl)-furfural (12b)

140 mg (1,02 mmol) 1 und 200 mg (2 mmol) Methacrylsäuremethylester wurden in ca. 50 ml Toluol 6 Std. unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie unter 1.2.1. und Destillation bei $100^{o}/10^{-2}$ Torr lieferte 91 mg (43 %) 12b als gelbes Öl.- UV.: λ (max) 357 (S; 3,26), 300 (4,05), 264 (4,02), 212 (3,88).- IR.(CCl_4): 2840, 2795 und 2730 (CHO), 1738 ($COOCH_3$), 1675 (CH=O), 1572 (Furanskelett), 1478, 1455 und 1445.- ^{1}H-NMR.(CCl_4): 9,65 (s, CHO); 7,42 (d, J(5,4) ≈ 2, H-C(5)); 6,23 (d, J(4,5) ≈ 2, H-C(4)); 3,65 (s, CO_2CH_3); 2,70 und 2,32 (2 d, J_{gem} ≈ 1,5, 2 H-C(3')); 1,60 (s, CH_3).- MS.: 209 (M^+,95), 194 (40), 150 (95), 149 (50), 136 (80), 122 (50), 120 (25), 109 (70), 94 (45), 54 (48), 53 (45), 52 (48), 41 (75), 39 (100).

$C_{10}H_{11}NO_4$	Ber.	C 57,41	H 5,30	N 6,70 %
(209,20)	Gef.	C 57,28	H 5,56	N 6,49 %

1.2.3. 3-(2'-Methoxycarbonyl-aziridin-1'-yl)-furfuraloxim (13a)

159,5 mg (1,05 mmol) 2 und 150 mg (1,74 mmol) Acrylsäuremethylester wurden in 30 ml Benzol 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Übliche Aufarbeitung und Destillation bei $140^{o}/10^{-2}$ Torr ergab 80,3 mg (36 %) 13a.- UV.: λ(max) 283 (4,11), 217 (3,85).- IR.(CCl_4): 3580 und 3300 (freie und gebundene OH), 1745 ($COOCH_3$), 1630 (C=N), 1598 und 1580 (Furanskelett), 1442.- ^{1}H-NMR.: 9,5-8,5 (br. Signal, N-OH, verschwindet beim Schütteln mit D_2O bei 50^{o}); 8,14 (s, CH=N); 7,28 (d, J(5,4) ≈ 2, H-C(5)); 6,27 (d, J(4,5) ≈ 2, H-C(4)); 3,82 (s, CO_2CH_3); 3,0-2,65 (m, je ein H-C(2') und C(3')); 2,33 (d x d, J(3',2' cis) = 6,0, J_{gem} ≈ 1,5, H-C(3')).- MS.: 210 (M^+,3), 192 (69), 177 (23), 147 (21), 133 (42), 119 (100), 108 (27), 106 (28), 78 (31), 64 (23), 59 (20), 55 (45), 54 (37), 53 (42), 52 (42), 43 (79).

$C_9H_9N_2O_4$	Ber.	C 51,43	H 4,80	N 13,33 %
(210,19)	Gef.	C 51,71	H 4,68	N 13,61 %

1.2.4. 3-(2'-Methoxycarbonyl-2'-methyl-aziridin-1'-yl)-furfural-oxim (13b)

152 mg (1 mmol) 2 und 300 mg (3 mmol) Methacrylsäuremethylester wurden in 30 ml Benzol 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie betrug die Rohausbeute an 13b 79 mg (35 %). Destillation bei $130^{o}/10^{-2}$ Torr lieferte 19,8 mg (8,8 %) reines 13b.- UV.: λ(max) 289 (4,12), 223 (3,90).- IR.(CCl_4): 3600 und 3300 (freies und geb. OH), 1740 ($COOCH_3$), 1630 (C=N), 1595 (Furanskelett), 1459 und 1440.- ^{1}H-NMR.: 8,04 (s, CH=N); 7,28 (d, J(5,4)≈2, H-C(5)); 6,18 (d, J(4,5)≈2 , H-C(4)); 3,72 (s, CO_2CH_3); 2,89 und 2,20 (2 s mit FS, 2 H-C(3')); 1,43 (s, CH_3-C(2')).- MS.: 224 (M^+, 100), 207 (42), 206 (25), 191 (20), 149 (19), 148 (17), 147 (42), 137 (62), 135 (12), 134 (14), 133 (31), 126 (17), 121 (26), 120 (38), 119 (18), 110 (17), 108 (24), 106 (21), 90 (19), 69 (40), 55 (15), 54 (24), 53 (27), 52 (40), 51 (24), 44 (80), 41 (69), 39 (43).

$C_{10}H_{12}N_2O_4$	Ber. C 53,56	H 5,39	N 12,50 %
(224,21)	Gef. C 53,83	H 5,68	N 12,56 %

1.2.5. 3-(2'-Cyano-aziridin-1'-yl)-furfuraloxim (13c)

152 mg (1 mmol) 2 und 160 mg (3,02 mmol) Acrylonitril wurden in ca. 40 ml Benzol 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Umkristallisation des Rohproduktes aus Äther lieferte 53 mg (30 %) 13c als gelbe Kristalle vom Smp. 112^{o}-$112,5^{o}$.
In einem zweiten Versuch wurden 79 mg (0,52 mmol) 3-Azidofurfuraloxim (2) in 2 ml Acrylonitril im Bombenrohr 1 Std. auf 80^{o} erhitzt. Ausbeute an 13c: 21,5 mg (23 %).- UV.: λ(max) 281 (4,18), 214 (S; 3,85).- IR.: 3580 und 3300 (freies und geb. OH), 2260 (CN), 1633 (C=N), 1599 (breit, Furanskelett), 1455, 1413.- ^{1}H-NMR.(Aceton-d_6): 10,1 (br. s, N-OH); 8,05 (CH=N); 7,37 (d, J(5,4)≈2, H-C(5)); 6,43 (d, J(4,5)≈2, H-C(4)); 3,01 (d x d, J(2',3' cis)≈6, J(2',3' trans)≈3,5, H-C(2')); 2,68 (d, J(2',3' trans)≈3,5, H-C(3')); 2,55 (d, J(2',3' trans)≈6,

H-C(3')).-MS.: 177 (M^+, 92), 160 (39), 148 (19), 137 (38), 133 (23), 132 (23), 124 (19), 121 (38), 120 (58), 119 (23), 106 (30), 105 (32), 95 (27), 78 (23), 65 (30), 64 (35), 54 (42), 53 (50), 52 (100), 51 (61).

$C_8H_7N_3O_2$	Ber.	C 54,23	H 3,98	N 23,72 %
(177,16)	Gef.	C 53,99	H 4,09	N 23,65 %

1.2.6. <u>2-Cyano-3-(2'-methoxycarbonyl-aziridin-1'-yl)-furan (14a)</u>

140,7 mg (1,05 mmol) <u>3</u> und 175 mg (2,06 mmol) Acrylsäuremethylester wurden in 40 ml Toluol 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde <u>14a</u> bei $120^{o}/10^{-2}$ Torr destilliert; Ausbeute: 184,3 mg (91 %).- UV.: λ(max) 296 (S; 2,99), 245 (S; 3,97), 235 (4,0).- IR.: 2222 (CN), 1748 ($COOCH_3$), 1599 (Furanskelett), 1447 und 1426.- ^{1}H-NMR.: 7,4 (d, J(5,4)$\approx$2, H-C(5)); 6,4 (d, J(4,5)$\approx$2, H-C(4)); 3,87 (s, $CO_2\underline{CH_3}$); 3,02 (d x d, J(2',3' cis) = 6,5, J(2',3' trans) = 3,5, H-C(2')); 2,79 (d x d, J(2',3' trans) = 3,5, $J_{gem}\approx$1,3, H-C(2')); 2,52 (d x d, J(2',3' cis) = 6,5, $J_{gem}\approx$1,3, H-C(2')).-MS.: 192 (M^+, 86), 177 (46), 147 (29), 133 (50), 119 (100), 106 (64), 77 (39), 64 (18), 59 (18), 55 (32), 29 (65).

$C_9H_8N_2O_3$	Ber.	C 56,25	H 4,20	N 14,58 %
(192,17)	Gef.	C 56,41	H 4,48	N 14,71 %

1.2.7. <u>2-Cyano-3-(2'-methoxycarbonyl-3'-methyl-aziridin-1'-yl)-furan (14b)</u>

136,5 mg (1,02 mmol) <u>3</u> und 1 g (10 mmol) Crotonsäuremethylester wurden in 120 ml Toluol 6 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde <u>14b</u> bei $110^{o}/10^{-2}$ Torr als gelbliches Öl destilliert; Ausbeute: 84,4 mg (40 %).- UV.: λ(max) 257 (3,93), 236 (3,97).-IR.(CCl_4): 2220 (CN), 1747 ($COOCH_3$), 1595 (Furanskelett), 1442 und 1430.- ^{1}H-NMR.: 7,32 (d, J(5,4)$\approx$1,8, H-C(5)); 6,20 (d, J(4,5)$\approx$1,8, H-C(4)); 3,75 (s, $CO_2\underline{CH_3}$); 3,05-2,8 (m, H-C(2') und H-C(3')); 1,39 (d, J$\approx$5,4, CH_3-C(3')).-

MS.: 206 (M^+, 36), 147 (100), 119 (94), 92 (25), 59 (33), 44 (92), 31 (100).

$C_{10}H_{10}N_2O_3$	Ber.	C 58,25	H 4,89	N 13,59 %
(206,20)	Gef.	C 58,51	H 5,03	N 13,59 %

1.2.8. <u>2-Cyano-3-(2'-methoxycarbonyl-2'methyl-aziridin-1'-yl)-furan (14c)</u>

128,4 mg (0,97 mmol) 3 und 300 mg (3 mmol) Methacrylsäuremethylester wurden in 35 ml Toluol 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung und Destillation bei $105^{\circ}/10^{-2}$ Torr wurden 100 mg (50 %) 14c erhalten.- UV.: λ(max) 308 (S; 2,60), 254 (3,93), 235 (3,95).- IR.: 2221 (CN), 1738 ($COOCH_3$), 1594 (Furanskelett), 1457, 1440 und 1422.- ^{1}H-NMR.: 7,31 (d, J(5,4) ≈2, H-C(5)); 6,19 (d, J(4,5)≈2, H-C(4)); 3,68 (s, CO_2CH_3); 2,86 und 2,34 (2 br. s, 2 H-C(3')); 1.52 (s, CH_3).- MS.: 206 (M^+, 21), 191 (14), 177 (79), 133 (50), 119 (14), 96 (21), 43 (57), 41 (43), 39 (29), 29 (100).

$C_{10}H_{10}N_2O_3$	Ber.	C 58,25	H 4,89	N 13,58 %
(206,20)	Gef.	C 57,99	H 4,62	N 13,33 %

1.2.9. <u>2-Cyano-3-(2'-cyano-aziridin-1'-yl)-furan (14d)</u>

104,2 mg (0,78 mmol) 3 und 250 mg (4,7 mmol) Acrylonitril wurden in 40 ml Toluol 4 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde 14d aus Pentan/Äther 1:1 umkristallisiert. Smp.: 67,5-68°; Ausbeute: 53 mg (43 %).- UV.: λ(max) 246 (4,10).- IR.(KBr): 2256 und 2220 (CN), 1592 (Furanskelett), 1421.- ^{1}H-NMR.(Aceton-d_6): 7,74 (d, J(5,4)≈2, H-C(5)); 6,71 (d,J(4,5)≈2, H-C(4)); 3,38 (d x d, J(2',3' cis)≈6, J(2',3' trans) ≈3, H-C(2')); 3,0-2,65 (m, 2 H-C(3')).- MS.: 159 (M^+,46), 131 (28), 119 (100), 106 (35), 92 (10), 77 (15), 64 (34), 54 (33), 52 (35).

$C_8H_5N_3O$	Ber.	C 60,37	H 3,17	N 26,41 %
(159,13)	Gef.	C 60,13	H 3,28	N 26,52 %

2. Photolysen

2.1. Der 1,2,3-Triazole

2.1.1. Von 1-(Furfuraloxim-3'-yl)-4,5-bismethoxycarbonyl-1,2,3-triazol (10a) in Methanol

115 mg (0,39 mmol) 10a wurden in 80 ml Methanol ($c_{Triazol}$ = $4{,}88 \times 10^{-3}$ M) 2,5 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Reaktionsgemisch chromatographiert und das Hauptprodukt bei $140^{o}/10^{-2}$ Torr als gelbes Öl destilliert; Ausbeute an 3-(1',2'-Bismethoxycarbonyl-2'-methoxy-vinylamino)-furfuraloxim (16a) 26 mg (22 %). Bei der erhaltenen Substanz handelte es sich offenbar um ein Gemisch mehrerer isomerer Strukturen. Es konnte kein einheitliches ^{1}H-NMR.-Spektrum erhalten werden.- UV.: λ(max) 314 (3,79), 267 (S; 3,98), 232 (4,07).- IR.: 3660 und 3340 (br., freies und geb. OH), 1740 ($COOCH_3$), 1630, 1620 und 1610 (C=N, C=C Enoläther und Furanskelett), 1435 mit Schulter bei 1460.- ^{1}H-NMR.: 8,02 (s mit FS, C<u>H</u>=N); 7,54 (d, J ≈3, H-C(5)); 6,74 (d,J ≈3, H-C(4)); 3,98 und 3,85 (2s, 3 CH_3). Beim Stehenlassen in Chloroformlösung tritt offenbar (E)/(Z)-Isomerisierung ein. ^{1}H-NMR.: 8,18 (s mit FS, C<u>H</u>=N im (E)- und (Z)-Isomeren); 7,48 (t-artig, H-C(5) im (E)- und (Z)-Isomeren); 6,24 (d-artig, H-C(4)); 4,05-3,45 (m, Gesamtintegral: 9 H, 2 $CO_2\underline{CH_3}$ und $O\underline{CH_3}$ im (E)- und (Z)-Isomeren).- MS.: 298 (M^+, 32), 280 (87), 221 (74), 220 (50), 193 (53), 147 (19), 133 (93), 119 (73), 64 (47), 59 (100).

2.1.2. Von 10a in Acetonitril

120,2 mg (0,41 mmol) 10a wurden in 110 ml Acetonitril ($c_{Triazol}$ = $3{,}72 \times 10^{-3}$ M) 4 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Produkt 18 durch zweimalige Chromatographie (präp. DC.) mit Pentan/Aceton 7:3 (R_f-Wert = 0,38) vom Edukt abgetrennt, im Hochvakuum bei $80\text{-}90^{o}/10^{-2}$ Torr destilliert und anschließend kristallisiert. Man erhielt 14 mg (15 %) 5,6-Di-

methoxycarbonyl-furo[3,2-b]pyridin (18) als schwach gelbe Kristalle vom Smp. 85-86°.- UV.: λ(max) 289 (3,95), 265 (3,86), 223 (S; 4,11).-IR.: 1730 ($COOCH_3$), 1618 (C=N und Aromat), 1540, 1460 und 1444.- ^{1}H-NMR.: 8,26 (s mit FS, H-C(7)); 8,02 (d, J(2,3)≈ 2, H-C(2)); 7,08 (schmales m, H-C(3)); 4,01 und 3,94 (2 s, 2 CO_2CH_3).- MS.: 235 (M^+, 67, $C_{11}H_9NO_5$), 204 (93), 176 (73, $C_9H_6NO_3$), 147 (38), 119 (100, C_7H_5NO), 89 (28), 69 (73), 61 (43), 43 (83).

2.1.3. Von 1-(2'-Cyanofuran-3'-yl)-4,5-bismethoxycarbonyl-1,2,3-triazol (10b) in Methanol

121 mg (0,44 mmol) 10b wurden in 80 ml Methanol ($c_{Triazol}$ = $5,5 \times 10^{-3}$ M 1,5 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Reaktionsgemisch chromatographiert und das Hauptprodukt bei 120°/10^{-2} Torr destilliert; nach dem Ausfällen mit Äther wurde aus Hexan/Äther 4:1 umkristallisiert. Man erhielt 35 mg (28 %) 2-Cyano-3-(1',2'-bismethoxycarbonyl-2'-methoxy-vinylamino)-furan (16b) als gelbliche Kristalle vom Smp. 90-91°.- UV.: λ(max) 319 (4,17), 241 (4,14).- IR.(CCl_4): 2220 (CN), 1748 ($COOCH_3$), 1684, 1640 und 1600 (C=C, Furanskelett), 1435.- ^{1}H-NMR.: 9,28 (br. s, NH); 7,38 (d, J(5,4)≈2, H-C(5)); 6,24 (d, J(4,5)≈2, H-C(4)); 3,89 und 3,66 (2 s im Verhältnis 2:1, 2 CO_2CH_3 und OCH_3).- MS.: 280 (M^+, 10), 220 (6), 194 (8), 149 (16), 133 (10), 115 (9), 103 (14), 99 (10), 73 (38), 69 (21), 59 (31), 45 (53), 43 (100).

$C_{12}H_{12}N_2O_6$	Ber.	C 51,43	H 4,32	N 10,00 %
(280,23)	Gef.	C 51,24	H 4,40	N 10,08 %

Die Konfiguration der Seitenkette konnte nicht bestimmt werden. In Chloroformlösung wandelt sich die Verbindung beim längeren Stehen in ein neues Produkt um, bei dem es sich wahrscheinlich um das (E) oder (Z)-Isomere handelt. ^{1}H-NMR.-Evidenz: neues NH-s bei 9,67 ppm, Verdopplung der Furanringprotonen bei 7,38 und 6,24 ppm und Verdopplung der Signale im Bereich von 3,5-4 ppm.

2.2 Der Aziridine

2.2.1. Von 3-(2'-Methoxycarbonyl-aziridin-1'-yl)-furfural (12a)

105 mg (0,54 mmol) 12a wurden in 80 ml Methanol ($c_{Aziridin}$ = 6,75 x 10^{-3} M) hinter Quarz 2,5 Std. mit einer 700 W Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Pentan/Aceton 4:1 chromatographiert und das Isomerengemisch 19a bei $110^{o}/10^{-2}$ Torr destilliert, mit Äther das 3-(2'-Methoxycarbonyl-vinylamino)-furfural (19a) ausgefällt und aus Hexan/Äther 4:1 umkristallisiert. Gelbliche Kristalle vom Smp. 92,9-95°; Ausbeute 40 mg (38 %).

Bestrahlung von 93 mg (0,48 mmol) 12a in 80 ml Acetonitril ($c_{Aziridin}$ = 6 x 10^{-3} M) hinter Quarz mit einer 700 W Hg-Hochdrucklampe während 2,5 Std. liefetre nach üblicher Aufarbeitung 32 mg (34 %) 19a.

In einem weiteren Versuch wurden 122 mg (0,63 mmol) 12a in 80 ml Benzol ($c_{Aziridin}$ = 7,88 x 10^{-3} M) hinter Pyrex 10 Std. mit einer 150 W Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 23 mg (19 %) 19a. Daneben wurden 15 mg (12 %) Edukt zurückisoliert.

Spektrale Daten des (E)/(Z)-Isomerengemisches von 19a ((E)/(Z) ca. 1:1): UV.: λ (max) 342 (4,38), 275 (S; 3,57), 261 (4,42).- IR.: 3340 und 3150 (NH), 2380 und 2740 (CHO), 1688 mit Schulter bei 1708 ($COOCH_3$), 1650 (s. breit, CHO), 1598 (C=C, Furanskelett), 1475, 1455 und 1440, 962 ((E)-CH=CH-).- ^{1}H-NMR.: 9,80 und 9,70 (2s, CHO in (E)- und (Z)-19a); 9,05-8,4 (m,NH); 7,66 (t, J(1',2') ≈ J(1',NH) ≈ 12,5, H-C(1') in (E)-19a); 7,46 (br. s, H-C(5));7,01 (d x d, J(1',2') ≈ 9, J(1',NH) ≈ 10, H-C(1') in (Z)-19a); 6,60 und 5,50 (2 s mit FS, H-C(4) in (E)- und (Z)-19a); 5,4 (d, J(2',1') ≈ 12,5; H-C(2') in (E)-19a); 5,01 (d,

J(2',1') ≈ 9, H-C(2') in (Z)-19a); 3,75 und 3,71 (2 s, CO_2CH_3 in (E)- und (Z)-19a).- Aus den ^{1}H-NMR.-Daten läßt sich ein Verhältnis (E)/(Z) ≈ 1:1 abschätzen.[3] MS.: 195 (M^+,100), 163 (32), 136 (32), 135 (47), 107 (16), 79 (11), 78 (11), 52 (11).

$C_9H_9NO_4$	Ber.	C 55,38	H 4,65	N 7,18 %
(195,17)	Gef.	C 55,58	H 4,80	N 7,09 %

Beim Stehen einer methanolischen Lösung von 19a bei Raumtemperatur erfolgte eine langsame Umwandlung von (Z)- in (E)-19a. Aus dem (E)/(Z)-Gemisch kann auf diese Art das reine (E)-Isomere nach Chromatographie mit Hexan/Aceton 9:1 erhalten werden. Smp.: 94-95°.- UV.: 355 (S; 4,25), 343 (4,43), 277 (S; 4,06), 261 (4,37).- IR.: 3347 und 3160 (NH), 2845 und 2750 (CHO), 1703 ($COOCH_3$), 1646 (CHO), 1600 (C=C, Furanskelett), 1480 und 1443, 967 ((E)-CH=CH-).- ^{1}H-NMR.: 9,68 (s, CHO), 9,0-8,5 (br. d, J(NH,1') ≈ 13); 7,63 (t, J(1',2') ≈ J(1',NH) ≈ 13, H-C(1')); 7,46 (d-artig, H-C(5)); 6,58 (d-artig, H-C(4)); 5,41 (d, J(2',1') ≈ 13, H-C(2')); 3,73 (s, CO_2CH_3).- MS.: 195 (M^+,100), 163 (40), 136 (42), 135 (62), 107 (19), 80 (16), 79 (16), 53 (13), 52 (19).

2.2.2. Von 3-(2'-Methoxycarbonyl-2'-methyl-aziridin-1'-yl)-furfural (12b)

100 mg (0,48 mmol) 12b wurden in 80 ml Methanol ($c_{Aziridin}$ = 6 x 10^{-3} M) 2,5 Std. bestrahlt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde chromatographiert und das Isomerengemisch

3) Die Zuordnung der (E)- und (Z)-Konfiguration beruht auf dem Vergleich der chemischen Verschiebungen der olefinischen Protonen an C(1') und C(2') mit berechneten Werten (vgl. [24]).

von (E),(Z)-3-(2'-Methoxycarbonyl-2'-methyl-vinylamino)-furfural (19b) bei 120°/10^{-2} Torr destilliert. Ausbeute: 41 mg (41 %), Smp.: 126-128°.- UV.: λ (max) 355 (4,16), 295 (S; 3,66), 263 (4,36),- IR.: 3337 und 3146 (NH), 2870, 2842 und 2740 (CHO), 1703 und 1700 ($COOCH_3$), 1658, 1648 und 1640 (-CH=O), 1595 (Furanskelett), 1438.- ^{1}H-NMR.: 9,75 und 9,70 (2 s, CHO für (E)-19b); 8,85-8,35 (br., NH), 7,61 (d mit FS, J(C(1'), NH) ≈ 12, H-C(1') von (E)-19b); 7,43 (t-artiges m, J(5,4) ≈ 2, H-C(5) von (E)- und (Z)-19b); 6,88 (d mit FS, J(C(1'),NH) ≈ 12, H-C(1') des (Z)-19b); 6,57 und 6,49 (2 d, J(4,5) ≈ 2, H-C(4) von (E)- und (Z)-19b); 3,83 und 3,75 (2 s, CO_2CH_3 des (Z)- bzw. (E)-19b); 1,91 (schmales m, CH_3 von (E)- und (Z)-19b).[4)] MS.: 209 (M^+, 100), 178 (11), 150 (31), 149 (81), 148 (27), 122 (11), 121 (11), 120 (25), 94 (10), 93 (16), 66 (13), 65 (11), 55 (10), 54 (10), 53 (10), 52 (10), 39 (22).

$C_{10}H_{11}NO_4$	Ber.	C 57,41	H 5,30	N 6,70 %
(209,196)	Gef.	C 57,58	H 5,59	N 6,72 %

4) Aus dem ^{1}H-NMR.-Spektrum läßt sich ein (Z)/(E)-Verhältnis von ca. 55:45 abschätzen. Die Zuordnung der (E)- und (Z)-Konfiguration beruht auf dem Vergleich der chemischen Verschiebungen der Protonen an C(1') mit berechneten Werten (vgl. [24]).

C. LITERATURVERZEICHNIS

[1] P. Claus, Th. Doppler, N. Gakis, M. Geogorakis, H. Giezendanner, P. Gilgen, H. Heimgartner, B. Jackson, M. Märky, N.S. Narasimhan, H.J. Rosenkranz, A. Wunderli, H.-J- Hansen & H. Schmid, Pure appl. Chemistry 33, 339 (1973); K. Dietliker, P. Gilgen, H. Heimgartner & H. Schmid, Helv. 59, 2074 (1976).

[2] H. Meier, H. Heimgartner & H. Schmid, Helv. 60, 1087 (1977); H. Meier & H. Heimgartner, Helv. 60, 3035 (1977).

[3] S. Gronowitz, C. Westerlund & A.B. Hörnfeldt, Acta chem. Scand. 29, 224 (1975); S. Gronowitz & U. Michael, Ark. Kemi 32, 283 (1970).

[4] D.O. Cowan & R.L. Drisko, "Elements of Organic Photochemistry" Plenum Press, New York 1976, S. 501; J.A. Barltrop & J.D. Coyle, "Excited States in Organic Chemistry", J. Wiley & Sons, New York 1975, S. 325.

[5] A. Padwa, Angew. Chem. 88, 131 (1976).

[6] W. Oppolzer, Angew. Chem. 89, 10 (1977).

[7] U. Widmer, H. Heimgartner & H. Schmid, Helv. 61, 815 (1978).

[8] R.A. Abramovitch & E.P. Kyba in S. Patai, "The Chemistry of the Azido Group", Interscience Publishers, London, 1971, S. 271, S. 277.

[9] J.D. Hobson & J.R. Malpass, J. chem. Soc. (C) 1967, 1645; J.D. Hobson, M.M. Al-Holly & J.R. Malpass, J. chem. Soc. Chem. Commun. 1968, 764; H.W. Moore & W. Wegler jr., J. Amer. chem. Soc. 93, 2812 (1971); T. Sasaki, K. Kanematsu & M. Murata, Tetrahedron 29, 529 (1973).

[10] G. Buhr, Chem. Ber. 106, 3544 (1973).

[11] J.H. Hall, F.E. Behr & R.L. Reed, J. Amer. chem. Soc. 94, 4952 (1972).

[12] T. Doppler, Dissertation Universität Zürich, 1974.

[13] L.K. Dyall, Austral. J. Chemistry 28, 2147 (1975).

[14] C. Paulmier, G. Ah-kow & P. Pastour, Bull. Soc. chim. France 1975, 1437; A.J. Boulton & D. Middleton, J. org. Chemistry 39, 2956 (1974).

[15] O. Dimroth & S. Merzbacher, Chem. Ber. 40, 2402 (1907); 43, 2899 (1910); F.D. Chattaway & G.D. Parkes, J. chem. Soc. 1926, 113.

[16] P.A.S. Smith, J.M. Clegg & J.H. Hall, J. org. Chemistry 23,524 (1958); J. Bastide, J. Hamdin, F. Fexier & Y. Vo Quang, Bull. Soc. chim. France 1973, 2555.

[17] L.O. Krbechek & H. Takimoto, J. org. Chemistry 29, 3630 (1964); J. Hall & D.R. Kamm, J. org. Chemistry 30, 2092 (1965).

[18] W. Lwoski, "Nitrenes", Interscience publishers, John Wiley & Sons, New York 1970.

[19] P.A.S. Smith, J.M. Clegg & J.H. Hall, J. org. Chemistry 23, 524 (1958).

[20] M. Kasha, J. optic. Soc. America 38, 929 (1948).

[21] S. Gronowitz, Chem. Scripta 1976, 165.

[22] R. Huisgen, G. Szeimies & L. Möbius, Chem. Ber. 99,475 (1966); G. Szeimies & R. Huisgen, Chem. Ber. 99, 491 (1966).

[23] E.M. Burgess, R. Carithers & L. Mc Cullagh, J. Amer. chem. Soc. 90, 1923 (1968).

[24] A. Zschunke, "Kernmagnetische Resonanz", Akademie Verlag Berlin, 1972; U.E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon & S. Sternhell, Tetrahedron 25, 691 (1969).

[25] R. Huisgen & H. Mäder, J. Amer. chem. Soc. 93, 1777 (1971); H. Hermann, R. Huisgen & H. Mäder, J. Amer. chem. Soc. 93, 1779 (1971); R. Huisgen, W, Scheer & H. Huber, J. Amer. chem. Soc. 89, 1753 (1967).

[26] A. Padwa & L. Hamilton, J. Amer. chem. Soc. 87, 1821 (1965).

[27] A. Padwa & L. Hamilton, J. Amer. chem. Soc. 89, 102 (1967).

[28] A. Padwa & W. Eisenhardt, J. Amer. chem. Soc. 90, 2442 (1968); A. Padwa, D. Dean & T. Oine, J. Amer. chem. Soc. 97, 2822 (1975).

[29] A. Padwa & L. Hamilton, J. Heterocycl. Chemistry 4, 118 (1967).

[30] H.E. Zimmerman, B.R. Cowley, C.-Y. Tseng & J.W. Wilson, J. Amer. chem. Soc. 86, 947 (1964).

[31] H.W. Heine, G.J. Blosick & G.B. Lowrie, Tetrahedron Letters, 1968, 4801.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Erster Teil: Die Periselektivität der Cycloaddition von Benzonitril-isopropylid (2a), das photochemisch aus 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) erzeugt wird, an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen wurde eingehend untersucht. Mit cyclischen Enonen reagiert 2a ausschließlich unter Bildung der C,C-Addukte. Bei offenkettigen α,β-ungesättigten Aldehyden ist z.B. bei Acrolein die Reaktivität der C,C- und C,O-Doppelbindung bezüglich der Addition von 2a nahezu gleich; durch entsprechende Substitution läßt sich die Additionsrichtung vollständig entweder zur Bildung von C,C- oder von C,O-Addukten verschieben. Bei offenkettigen α,β-ungesättigten Ketonen tritt die Reaktion von 2a bevorzugt mit der C,C-Doppelbindung ein; eine Verschiebung des Produkteverhältnisses in Richtung des C,O-Adduktes ist auch hier durch geeignete Substitution möglich. Die Addition erfolgt jeweils mit der erwarteten Regioselektivität. Benzonitril-benzylid (2b) zeigt im Vergleich zu Benzonitril-isopropylid (2a) eine starke Bevorzugung der Bildung der C,C- gegenüber den C,O-Addukten. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der beiden Nitrilylide und die Änderung der Periselektivität der α,β-ungesättigten Verbindungen durch verschiedene Substituenten steht im Einklang mit theoretischen Voraussagen, die man aus Grenzorbitalbetrachtungen erhält.

Zweiter Teil: Durch Einführung elektronenziehender Substituenten an die C,C-Doppelbindung von Vinyläthern, d.h. Verwendung von "push-pull"-Olefinen, ist es möglich, mit 2a die entsprechenden Cycloaddukte in guten Ausbeuten zu erhalten. Die Addition erfolgt in allen Beispielen regiospezifisch. Olefine des verwendeten Typs sind vorher noch nicht für Cycloadditionen an 1,3-dipolare Verbindungen eingesetzt worden.
Mit Benzo- und Naphtho-1,4-chinonen reagiert 2a unter bevorzugter Bildung der C,O-Addukte; daneben treten in einigen Fällen auch C,C-Addukte auf. Die beschriebenen photochemisch induzierten Cycloadditionen von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a) an 1,4-Chinone

stellen die ersten Beispiele für die Addition eines 1,3-Dipols an die C,O-Doppelbindung eines Chinons dar. Der vorgeschlagene Mechanismus zur Bildung der Isoindol[f]dione (d.h. Folgeprodukte der C,C-Addition von 2b an 1,4-Chinone) konnte durch die erstmalige Isolierung der entsprechenden Zwischenprodukte 18, 21 und 22 (Schemata 4 und 5) im Falle von 2a untermauert werden. Das Experiment bestätigt die Voraussage, die auf der Grenzorbitaltheorie beruht, daß beim Übergang 2b → 2a die Addition an die C,C- im Vergleich zu der an die C,O-Doppelbindung erschwert wird.

Dritter Teil: Nachdem Möglichkeiten zur Synthese optisch aktiver 3-Phenyl-2H-azirine diskutiert wurden, wird deren Synthese (Veresterung von 2-Hydroxymethyl-3-phenyl-2H-azirin (13) mit Säureanhydriden in CCl_4 in Gegenwart von Brucin) beschrieben. Photochemisch induzierte Reaktionen der 2H-Azirin-ester 54-59 mit Trifluoressigsäuremethylester, Azodicarbonsäurediäthylester, Fumarodinitril und Acetylendicarbonsäuredimethylester führen zu den entsprechenden Oxazolinen, Triazolinen, Δ^2-Pyrrolinen und Pyrrolen. Die gebildeten Heterocyclen sind optisch inaktiv, auch wenn die Bestrahlungen bei tiefen Temperaturen ausgeführt werden. Beim Bestrahlen der 2H-Azirine allein tritt ebenfalls eine langsame Racemisierung ein. Die sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen bezüglich der Struktur des 1,3-Dipols werden eingehend diskutiert.

Vierter Teil: Die Azidofurane 1-3 reagieren mit Acetylendicarbonsäuredimethylester und mit elektronenarmen Olefinen unter Bildung der Triazole bzw. Aziridine. Bei der Photolyse der Triazole wird Stickstoff abgespalten; das entstehende Biradikal ist mit Methanol abfangbar. Die Aziridine erleiden beim Bestrahlen die ungewöhnliche Öffnung der C,N-Bindung; hierfür wird ein plausibler Mechanismus diskutiert.

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. von Philipsborn und seinen Mitarbeitern für die Aufnahme der NMR.-Spektren, Herrn Prof. Dr. M. Hesse und seinen Mitarbeitern für die Aufnahme der Massenspektren, dem Mikrolabor unter Leitung von Herrn H. Frohofer für die Aufnahme der IR.-Spektren und für die Ausführung von Analysen. Mein besonderer Dank gilt Herrn P. Uebelhart für seine experimentelle Mitarbeit.

Herrn Dr. H. Heimgartner danke ich für die wertvollen Ratschläge und anregenden Diskussionen.

LEBENSLAUF

Am 5. April 1950 wurde ich, Werner Stegmann, in Zweibrücken, Bundesrepublik Deutschland, geboren. Dort besuchte ich von 1956-1960 die Primarschule und von 1960-1968 das Helmholtz-Gymnasium, wo ich im Juni 1968 die Reifeprüfung ablegte.

Von Oktober 1968 bis März 1969 studierte ich Physik und Chemie an der Universität Saarbrücken und von April 1969 bis April 1974 Chemie an der Universität (Technische Hochschule) Karlsruhe, wo ich im Oktober 1973 meine Diplomhauptprüfung ablegte. Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Praktika bei den Herren Dozenten Askani, Bärnighausen, Baumann, Buckel, Criegee, Denk, Döpp, Fitzer, Franck, Fritz, Hensel, Hertz, Hopf, Krogmann, Kutzelnigg, Lorenz, Mues, Musso, Niebergall, Retey, Schröder, Schwarz, Seebach, Seelmann-Eggebert, von Sonntag, Sontheimer, Stöckmann, Ulmer, Vollmert und Volz.

Im September 1974 begann ich unter der Leitung von Prof. Dr. H. Schmid die vorliegende Dissertation, die ich im Sommer 1977 abschloß. Ich besuchte Vorlesungen und Übungen der Herren Dozenten Bernauer, Dreiding, Eugster, Hediger, Heimgartner, Heinzelmann, Hesse, Hoesch, Fischer, von Philipsborn, Schmid, Viscontini, Woggon und Zsindely. Am 6. Juli 1977 legte ich die Doktorprüfung ab.

Seit 1. Juni 1975 bin ich am Organisch-chemischen Institut als Assistent tätig.

Bönecke-Druck 3392-Clausthal-Z. 29